

Année 1967

N° d'ordre : 422

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude REMY

Ingénieur I. C. B.

Licencié ès Sciences Physiques

Docteur-Ingénieur

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude des équilibres monovariants de dissociation thermique des iodates alcalins

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Février 1967, devant la Commission d'Examen.

MM. M. PRETTRE	Président
M. DODE	} Examineurs
Ch. EYRAUD	
S. J. TEICHNER.....	
J. BOUSQUET	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1967

Année 1967

N° d'ordre : 422

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude REMY

Ingénieur I. C. B.

Licencié ès Sciences Physiques

Docteur-Ingénieur

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude des équilibres monovariants de dissociation thermique des iodates alcalins

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Février 1967, devant la Commission d'Examen.

MM. M. PRETTRE	Président
M. DODE	} Examineurs
Ch. EYRAUD	
S. J. TEICHNER.....	
J. BOUSQUET	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1967

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale

MM. CHANEL
 MAURY
 DEPRAZ
 GAUTHIER Jean
 GAUME
 UZAN
 LEGAY
 LAFORGUE
 GERMAIN

Psychophysiologie
 Méthodes Mathématiques de la Physique
 Physique nucléaire
 Chimie
 Physique expérimentale
 Physique S.P.C.N.
 Biologie animale
 Physique
 Chimie

Professeurs sans chaire

MM. FERON
 CHENEVOY
 GINET
 ASCH
 MICHEL Pierre

Mle MAITROT

MM. GEVIN
 PONASSE
 D'INCAN
 LEFEBVRE
 PERNET
 CHERY
 BERGEON

Mle GAUTHERON

MM. DESCOTES
 ERBEIA

Mme ERICSON

MM. LEMOIGNE
 MARTEL
 MATHIEU
 MICHEL Georges

Mathématiques
 Géologie appliquée
 Zoologie
 Physique
 Minéralogie
 Physique
 Géologie générale
 Mathématiques
 Physique C.S.U.
 Mathématiques
 Mathématiques
 Physique
 Physique C.S.U.
 Chimie biologique
 Chimie organique
 Physique
 Physique générale
 Botanique
 Mécanique
 Mécanique des fluides
 Biochimie

Maîtres de Conférences

MM. PICARD Philippe
 DEMARCO
 LEBRETON
 DAVID Jean
 TOUSSET
 FEUVRAIS
 SCHMITT
 LAURENT
 ROT
 BERTHOUX

Mle CALAIS

GUSAKOW

Mle THOMAS

AUBIN

BUCHWALTER

BOUZON

COSNIER

Mle LAMOURE

Mathématiques
 Géologie générale
 Biologie végétale
 Biologie animale
 Chimie propédeutique
 Physique électricité
 Physique C.P.E.M.
 Chimie organique
 Mathématiques
 Mathématiques T.M.P.
 Mathématiques
 Physique
 Chimie minérale
 Analyse numérique
 Mathématiques
 Mathématiques C.S.U.
 Psychophysiologie
 Biologie végétale

MM. PORTHAULT
VALLET
HAUGAZEAU
ENAY
BERTHET
BRUN
DELMAU
ELBAZ

Chimie C.S.U.
Chimie macromoléculaire
Analyse numérique
Géologie
Biologie végétale C.P.E.M.
Biologie animale
Physique
Physique électricité

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A DOMINIQUE, XAVIER et LAURENCE

A mon MAITRE J. BOUSQUET

Maître de Conférences

à

l'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES

DE LYON

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été réalisé de 1960 à 1966 au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur J. BOUSQUET, Maître de Conférences à l'I.N.S.A. ma profonde gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée et pour l'appui que j'ai toujours trouvé auprès de lui.

Je prie Monsieur le Professeur M. PRETTE, Membre correspondant de l'Institut, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Directeur du Département de Chimie de l'I.N.S.A., d'agréer l'expression de ma profonde reconnaissance, pour avoir bien voulu accepter de parrainer ce travail et de présider mon Jury, ainsi que pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me manifester.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur M. DODE, qui a bien voulu examiner ce travail, et me faire l'honneur de participer à mon Jury.

Je remercie Messieurs les Professeurs Ch. EYRAUD et S. TEICHNER pour l'obligeance avec laquelle ils ont consenti à faire partie de ce Jury.

Que tous mes camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de mon amicale sympathie. Je les remercie pour l'aide qu'ils m'ont souvent apportée et pour l'ambiance si agréable qu'ils ont su créer.

C O N T R I B U T I O N A L ' E T U D E
D E S E Q U I L I B R E S M O N O V A R I A N T S
D E D I S S O C I A T I O N T H E R M I Q U E
D E S I O D A T E S A L C A L I N S

La Thermodynamique classique permet l'étude des réactions du type :



(G étant un gaz) lorsque B_1 et B_2 sont des corps solides purs non miscibles. Le système considéré est monovariant et la pression d'équilibre est uniquement fonction de la température.

Lorsque la phase condensée est un liquide mixte, la variance du système augmente ; la constante d'équilibre et, par suite, la pression d'équilibre deviennent à la fois fonction de la température et de la composition du système et leur calcul est rendu beaucoup plus difficile.

Lorsque les phases condensées sont constituées d'un corps pur solide B_1 ou B_2 et d'un liquide mixte (B_1, B_2), le système est encore monovariant, mais la loi de variation de la pression d'équilibre en fonction de la température est différente de celle relative au corps B_1 et B_2 solides purs ; de tels systèmes, en effet, servent de transition entre l'état B_1 solide, B_2 solide, gaz G, et l'état liquide mixte ($B_1 B_2$), gaz G.

J. BOUSQUET et M. DODE ont étudié l'équilibre entre les oxydes de cuivre et l'équilibre entre l'iodure et l'iodate de potassium, dans le cas où les systèmes considérés sont monovariants.

C'est dans le but de compléter ce travail que Monsieur le Professeur BOUSQUET nous a suggéré l'étude des autres systèmes, iodure - iodates alcalins, le système iodure - iodate de lithium étant exclu par suite du caractère alcalino-terreux trop marqué de l'élément métallique.

Nous nous sommes d'abord intéressés aux domaines de température où les phases condensées sont des solides purs, puis à ceux où l'une des phases condensées est un liquide mixte.

Nous avons été amenés à suivre le plan que voici :

1°) Dans une première partie, nous établissons les diagrammes binaires de fusion des systèmes : $\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$, $\text{RbIO}_3 - \text{RbI}$ et $\text{CsIO}_3 - \text{CsI}$, afin de déterminer, en fonction de la température, la nature des phases condensées des systèmes.

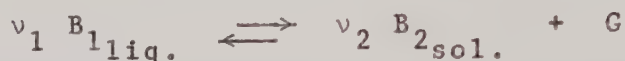
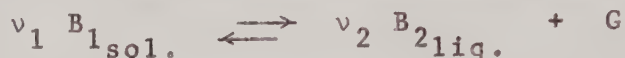
2°) Dans une deuxième partie, nous déterminons calorimétriquement les constantes thermodynamiques, des constituants des systèmes, nécessaires aux calculs quand elles ne sont pas fournies par la littérature.

3°) Dans une troisième partie, nous procédons à une étude théorique des réactions du type (α) :

a) Dans le cas où les phases condensées sont des solides purs :



b) Dans le cas où l'une des phases condensées est un liquide mixte :

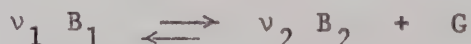


et nous appliquons ces résultats au cas des systèmes :



4°) Dans une quatrième partie, nous étudions expérimentalement ces équilibres, et comparons les résultats obtenus avec les résultats calculés.

Nous tirons enfin la conclusion de ce travail, qui montre la possibilité, connaissant certaines données thermodynamiques courantes ou accessibles par le calcul, de déterminer, avant toute expérience, les pressions d'équilibre des systèmes monovariants du type :



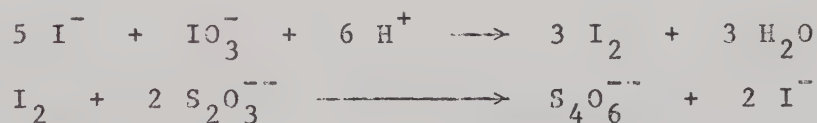
MODES DE PREPARATION ET DOSAGES DES COMPOSES UTILISES

L'étude de la décomposition thermique d'un corps quelconque, implique comme première condition que le produit initial soit exempt de toute impureté. C'est pourquoi nous avons préparé, avec le maximum de soins, les produits nécessaires à notre travail (iodates et iodures alcalins).

I - PREPARATION ET DOSAGE DES IODATES :

Les iodates de sodium, de rubidium et de caesium étant peu solubles dans l'eau, nous neutralisons une solution du carbonate correspondant par une solution d'acide iodique. Le précipité est lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre. Le produit est ensuite séché à l'étuve à 150°C durant plusieurs jours.

Pour vérifier la pureté de l'iodate, il suffit de doser par une solution titrée de thiosulfate de sodium, l'iode dégagé par action d'acide sulfurique dilué, sur la prise d'essai en présence d'un excès d'iodure ; il se produit les réactions :



Si la quantité de thiosulfate de sodium nécessaire à la réduction ne correspond pas à la quantité théorique, à une demi-goutte près, nous relavons le précipité.

La pureté de l'iodate ainsi préparé est supérieure à 99,8 %.

II - PREPARATION ET DOSAGE DE L'IODURE :

Les iodures alcalins, très solubles, ne peuvent pas être préparés par double décomposition, ni être purifiés par lavage à l'eau. Nous les avons obtenus par décomposition thermique des iodates correspondants.

L'iodate pur et sec est placé dans un four, sous atmosphère desséchée et chauffé jusqu'à décomposition totale. La masse est alors fondue puis trempée, broyée et placée dans une étuve à 200°C durant plusieurs jours.

En raison de son caractère hygroscopique, l'iodure doit être maintenu constamment dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique.

Pour doser l'iodure, nous en dissolvons une quantité connue dans un certain volume d'eau. La solution ne doit pas présenter de caractère alcalin, et l'action de H_2SO_4 dilué ne doit pas entraîner la formation d'iode. Nous avons utilisé la méthode d'ANDREWS (1). Nous faisons agir sur la prise d'essai, en milieu acide chlorhydrique 6 N, une solution titrée d'acide iodique, en présence de tétrachlorure de carbone.

L'équation de réaction s'écrit :



Le virage s'observe par passage du tétrachlorure de carbone du rose à l'incolore après une vigoureuse agitation.

La pureté de l'iodure ainsi préparé est supérieure à 99,7 %.

III - DOSAGE D'UN MELANGE IODATE - IODURE :

Nous dissolvons une quantité connue de mélange dans un litre d'eau distillée.

Pour déterminer la quantité d'iodate contenue dans une prise d'essai, nous procédons comme pour le dosage de l'iodate pur, méthode décrite précédemment.

Pour déterminer la quantité d'iodure, nous utilisons, comme pour le dosage de l'iodure pur, la méthode d'ANDREWS (1). Il faut évidemment tenir compte de l'iodate qui se trouve dans la prise d'essai avec l'iodure, et lorsque la concentration en iodate de la prise d'essai est trop importante pour l'iodure qui s'y trouve, il faut ajouter une quantité connue d'une solution titrée d'iodure et doser l'excès d'iodure par la solution titrée d'iodate.

1 - ANDREWS, J. of Ann. Chem. Soc. 25 p 756 (1903)

DIAGRAMMES DE FUSION DES SYSTEMES MIO_3 - MI

L'étude thermodynamique de la décomposition des iodates alcalins suivant l'équation :



exige, ainsi que nous l'avons indiqué dans l'introduction, la connaissance préalable des diagrammes de fusion des systèmes MIO_3 - MI.

I - PRINCIPE :

Le principe de l'établissement des diagrammes binaires à eutectique, par la méthode thermique est extrêmement simple ; il suffit de chauffer un mélange de concentration donnée au-dessus de son point de fusion, puis d'enregistrer la courbe de refroidissement. Des accidents de la courbe, on déduit la température de cristallisation commençante et la température de l'eutectique. Cette méthode a fait l'objet de nombreux exposés (1) et est couramment utilisée.

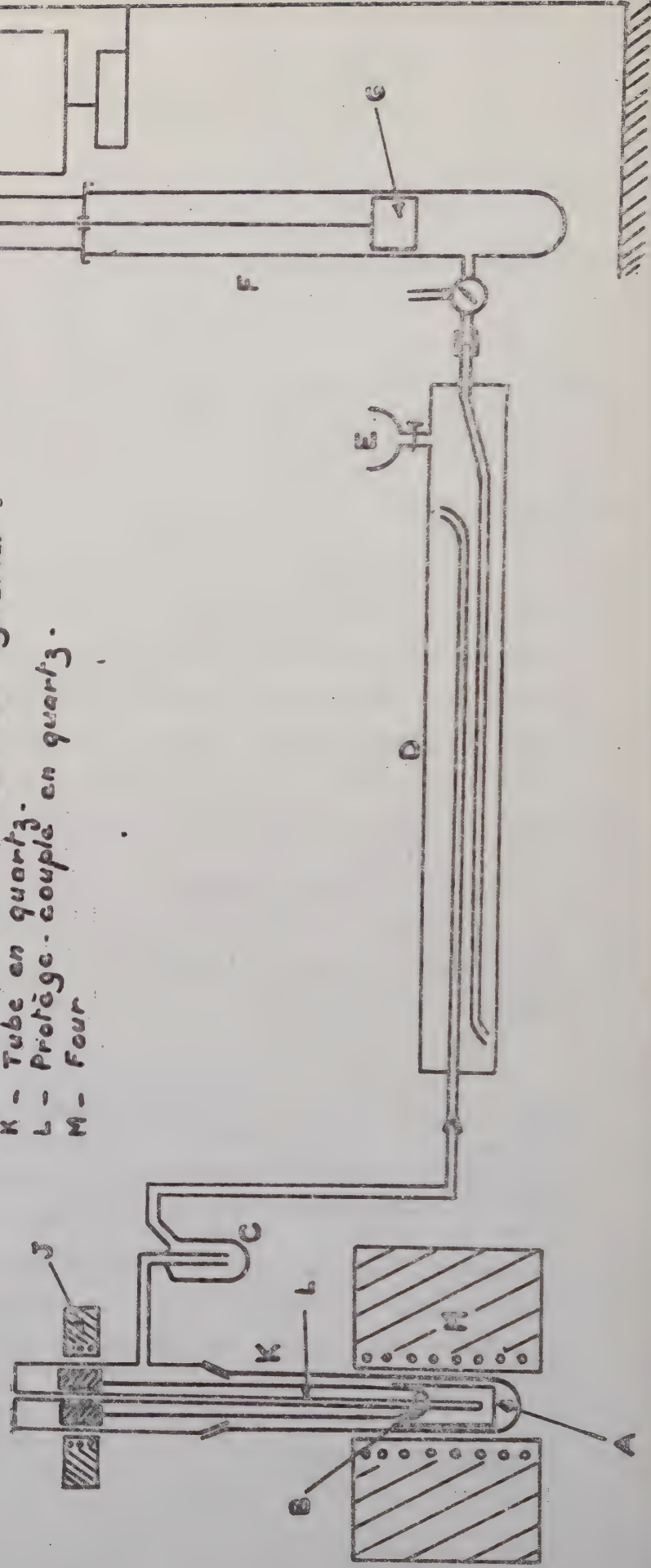
Il est toutefois indispensable, pour éviter les phénomènes de surfusion, d'obtenir un refroidissement lent et linéaire, et d'assurer une bonne homogénéité du mélange par une agitation vigoureuse.

Pour le cas des systèmes MIO_3 - MI, le problème se complique beaucoup, du fait de la décomposition des iodates à des températures nettement inférieures à leur point de fusion. L'iodate se décomposant lors du chauffage et lors du refroidissement du mélange, la composition de celui-ci aux différentes températures où sont observés les accidents sur la courbe de refroidissement, ne correspond ni à la composition de départ, ni à la composition de fin d'expérience. Il est donc nécessaire de connaître à chaque instant cette composition.

Celle-ci nous a été fournie par la mesure du volume de l'oxygène dégagé.

Figure 1 APPAREIL POUR L'ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE FUSION

- A - Creuset en platine.
- B - Extrémité de l'agitateur magnétique.
- C - Piège à iode.
- D - Débitmètre.
- E - Orifice de remplissage du débitmètre.
- F - Eprouvette.
- G - Flotteur.
- H - Tiges du guide du flotteur.
- I - Tambour animé d'un mouvement de rotation uniforme.
- J - Bobine d'entraînement de l'agitateur.
- K - Tube en quartz.
- L - Protège-couple en quartz.
- M - Four.



II - APPAREILLAGE (figure 1) :

L'appareil que nous avons utilisé est analogue à celui mis au point par J. BOUSQUET et M. DODE pour l'établissement du diagramme de fusion du système $\text{KIO}_3 - \text{KI}$ (2).

Il est constitué d'un four, d'un tube à réaction étanche muni de différents accessoires pour assurer une bonne agitation et permettre la mesure de la température, et d'un débitmètre permettant la mesure du volume d'oxygène dégagé.

La fusion est effectuée dans un creuset de platine placé dans un tube de quartz, relié à sa partie supérieure à un long tube horizontal de 60 mm de diamètre, rempli d'eau saturée d'oxygène et muni d'un orifice de trop plein qui débouche dans une éprouvette. Cette éprouvette est munie d'un flotteur relié à une plume de baromètre enregistreur qui indique sur un tambour animé d'un mouvement de rotation uniforme, la hauteur d'eau dans l'éprouvette.

L'agitation est assurée par un anneau de platine, plongeant dans le mélange, et relié à un noyau de fer doux placé à la partie supérieure et à l'intérieur du tube de quartz. Le noyau de fer doux se trouve dans le champ d'une bobine magnétique extérieure qui est animée mécaniquement d'un mouvement de haut en bas.

La température est repérée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel, préalablement étalonné et placé dans un tube de quartz plongeant dans le mélange. Le thermocouple est relié à un millivoltmètre enregistreur par l'intermédiaire d'une soudure froide maintenue à 0°C.

L'orifice de remplissage de l'ampoule horizontale (E) permet de ramener rapidement le niveau d'eau dans l'éprouvette à l'origine, au cours d'une expérience lorsque le volume d'oxygène dégagé est trop important pour les dimensions de l'appareil.

III - EXPERIENCE :

Un essai à blanc permet de tracer la courbe correspondant à la dilatation de l'oxygène en fonction de la température. De la différence entre la courbe étalon ainsi obtenue et la courbe enregistrée au cours de l'expérience, on tire par un calcul simple, le volume d'oxygène dégagé, ramené à la température ambiante.

En partant d'iodate pur ou de mélanges à forte teneur en iodate, il nous a été possible de régler la décomposition en fonction de la température maximale atteinte, ainsi que de la teneur en oxygène de l'atmosphère régnant au-dessus du mélange, et d'atteindre presque toutes les compositions désirées.

La vitesse de refroidissement obtenue est presque linéaire et voisine de 2° par minute.

Les enregistrements terminés (celui de la courbe de refroidissement et celui du dégagement d'oxygène), nous avons procédé à l'analyse du mélange refroidi et dissous dans de l'eau distillée et décarbonatée.

La courbe de dégagement d'oxygène permet alors de déterminer la composition des mélanges correspondant aux accidents de la courbe de refroidissement, soit à partir de la composition initiale, soit à partir de celle du mélange final. Les résultats ont toujours bien concordé (erreur < à 0,2 %).

IV - RESULTATS :

1°) Application au système NaIO₃ - NaI :

Le tableau I donne, en fonction de la concentration molaire en iodure de sodium, les températures T_1 de solidification commençante et T_2 de l'eutectique.

TABEAU I

NaI (%)	2,9	10,6	12,2	20,3	29,1	35,5	41	42,2	42,3	48,8	49,3	49,4
T_1 (°C)	420	414	412	395	372	346	329	343	346	396	398	402
T_2 (°C)	309	316	312	320	320	318	320	320	318	320	320	320

60,1	62,3	66	69,5	73	87,6	89,3	92,3	94	99	100
473	491	506	530	544	611	614	626	636	650	653
318	317	315	312	311	306	308	314	304	312	-

Le diagramme correspondant est représenté à la figure 3.

Il s'agit donc d'un diagramme binaire simple à eutectique. Par prolongement des 2 courbes du liquidus nous obtenons, pour la concentration à l'eutectique, 40 % NaI, 60 % NaIO₃. Si nous portons pour chaque concentration la longueur du palier pour 1 g. de mélange à l'eutectique, nous obtenons 2 courbes se rapprochant de 2 droites qui se coupent entre 40 et 41 % de NaI.

La température de fusion de NaI a été déterminée expérimentalement et trouvée égale à 653°C. Par extrapolation du liquidus, nous obtenons la température de fusion de NaIO₃ égale à 422°C ± 1.

2°) Application au système RbIO₃ - RbI :

Le tableau II donne, en fonction de la concentration molaire en iodure de rubidium, les températures T₁ de solidification commençante et T₂ de l'eutectique.

TABLEAU II

RbI (%)	14,5	19,5	22,5	24,5	32	44	49	56,5	61	63	65	66
T ₁ (°C)	543	536	532	531	527	521	515	508	507	520	532	535
T ₂ (°C)	493	500	503	504	502	503	504	504	503	504	504	504

66,5	67	68,5	71	73	75	79,5	92	96	99	100
539	546	552	562	575	580	599	627	634	642	644
503	504	503	504	504	502	-	-	-	-	-

Le diagramme correspondant est représenté à la figure 4.

Il s'agit d'un diagramme binaire à eutectique. Par prolongement des 2 courbes du liquidus, nous obtenons pour la concentration à l'eutectique 60 % RbI, 40 % RbIO₃.

La température de fusion de RbI a été déterminée expérimentalement et trouvée égale à 644° C. Mais il n'est pas possible d'extrapoler le liquidus pour trouver la température de fusion de RbIO₃.

3°) Application au système $\text{CsIO}_3 - \text{CsI}$:

Le tableau III donne, en fonction de la concentration molaire en iodure de caesium, les températures, T_1 de solidification commençante et T_2 de l'eutectique.

TABLEAU III

CsI (%)	20	23	25	31,5	40	41	44	45	52,5	66,5	70	71,5
T_1 (°C)	527	525	527	523	522	520	519	521	518	503	510	535
T_2 (°C)	505	506	502	503	505	505	504	506	506	508	508	508

72	73	74	77	85	91	92	96	98	100
533	541	545	556	585	602	607	614	620	625
507	507	507	505	502	-	-	-	-	-

Le diagramme correspondant est représenté à la figure 5.

Il s'agit d'un diagramme binaire à eutectique. Par prolongement des 2 courbes du liquidus, nous obtenons pour la concentration à l'eutectique 67 % CsI et 33 % CsIO_3 .

La température de fusion de CsI a été mesurée expérimentalement et trouvée égale à 625°C. Mais il n'est pas possible de déterminer la température de fusion de CsIO_3 par prolongement du liquidus.

V - DETERMINATION DES BRANCHES DU LIQUIDUS CORRESPONDANT AUX FORTES CONCENTRATIONS EN IODATE :

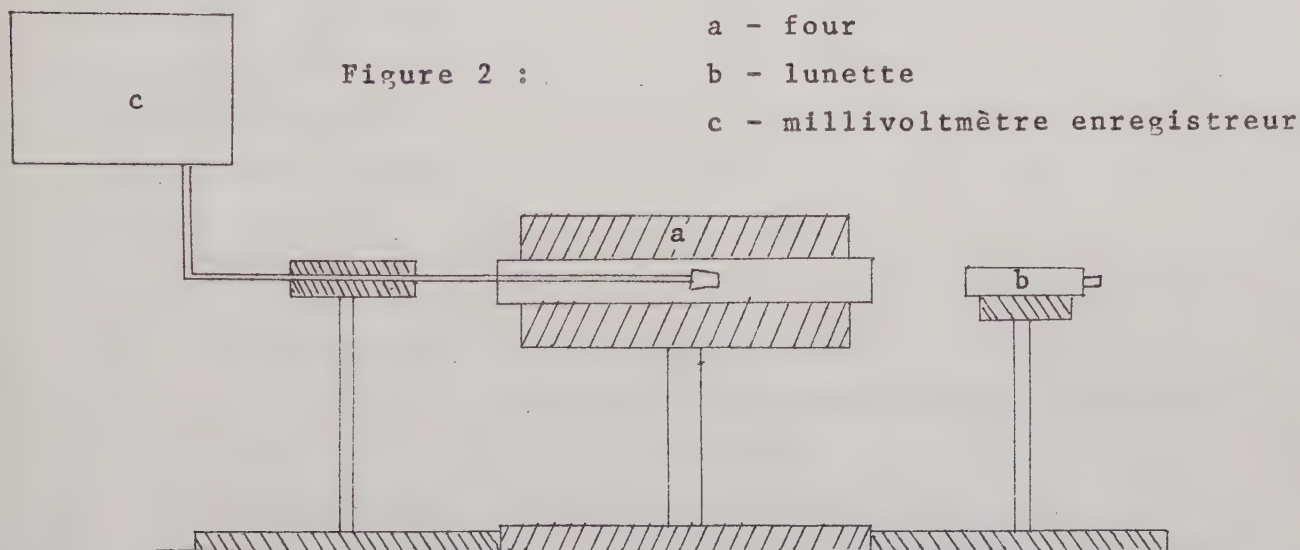
Si nous avons pu, par la méthode précédente, déterminer les points de cristallisation commençante de NaIO_3 pour des mélanges contenant jusqu'à 97 % d'iodate, la vitesse de décomposition trop des iodates de rubidium et de caesium ne nous a pas permis de déterminer les branches du liquidus correspondant à des concentrations en iodate supérieures à 85 %. Nous avons donc été conduits à utiliser, dans ce cas, une autre méthode :

1°) Appareillage :

Dans un four horizontal à très faible inertie thermique, nous introduisons un thermocouple relié, par l'intermédiaire d'une soudure froide, à un millivoltmètre, et fixé sur un support permettant un déplacement axial.

Sur la soudure chaude du thermocouple est fixée une mince feuille de platine formant plate-forme de quelques millimètres carrés.

Une lunette de visée permet l'observation de la substance placée sur le thermocouple.



2°) Expérience :

Le four étant à une température voisine de la température de fusion de la substance à étudier, nous plaçons sur la feuille de platine quelques grains de produit et introduisons le thermocouple dans le four.

Nous observons dans la lunette et repérons sur le millivoltmètre la température de fusion du produit.

3°) Etalonnage :

Nous avons observé la température de fusion de :

CsI à $624^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$

RbI à $644^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$

NaI à $653^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

Ces résultats sont donc en parfait accord avec ceux obtenus par la méthode précédente.

4°) Résultats :

a) Application au système RbIO_3 - RbI :

Il nous a été possible de déterminer la température de fusion de RbIO_3 pur, puisque dès la fusion observée, le produit a pu être aussitôt sorti du four. L'absence d'iodure a pu être vérifiée par la non apparition d'iode après dissolution dans une solution d'acide sulfurique N/100.

Pour déterminer la branche du liquidus correspondant à une forte teneur d'iodate, nous préparons les mélanges iodate-iodure par fusion de l'iodate pur. Après refroidissement et broyage, nous pouvons, par addition d'une certaine quantité d'iodate pur, obtenir différents mélanges riches en iodate.

Après dosage des mélanges préparés, nous observons leur température de fusion comme pour l'iodate pur.

Le tableau IV donne la température de fusion observée en fonction de la concentration en iodure.

TABLEAU IV

RbI (%)	0	3,5	5	9,5
T_1 (°C)	590	571	564	552

L'ensemble des résultats obtenus par les deux méthodes est représenté à la figure 4.

b) Application au système CsIO_3 - CsI :

Nous avons opéré comme pour le système précédent.

Le tableau V donne la température de fusion observée en fonction de la concentration en iodure.

TABLEAU V

CsI (%)	0	2,5	6	11,5
T_1 (°C)	565	554	545	534

L'ensemble des résultats obtenus par les deux méthodes est représenté à la figure 5.

VI - VALIDITE ET DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS :

1°) Théoriquement, sur la courbe de refroidissement, nous devons observer un palier eutectique à température fixe quelle que soit la concentration en iodure du mélange. En fait, si pour des mélanges de composition voisine de l'eutectique, nous observons le palier fixe, pour les mélanges contenant très peu d'iodure ou très peu d'iodate, la température eutectique obtenue est inférieure par suite d'un phénomène de recalescence dû à une mauvaise agitation.

En effet, lorsqu'on refroidit un mélange de composition très différente de la composition de l'eutectique, au voisinage de la température eutectique, le mélange est constitué par une grosse proportion de solide cristallisé, ce qui rend l'agitation très difficile.

C'est pourquoi la température eutectique n'est déterminée dans de bonnes conditions qu'avec des mélanges de composition voisine de la composition eutectique.

2°) Les accidents de la courbe de refroidissement correspondant à la cristallisation commençante de l'iodate pur sont beaucoup plus marqués que ceux correspondant à la cristallisation commençante de l'iodure pur, de sorte que la branche du liquidus correspondant au dépôt d'iodate est déterminée avec plus de précision que celle correspondant au dépôt d'iodure. Ce phénomène peut s'expliquer facilement :

Prenons le cas du système $\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$:

Considérons deux mélanges, le premier contenant 10 % de NaI (température de cristallisation commençante T_1), le deuxième contenant 70 % de NaI (température de cristallisation commençante T_2). Si nous refroidissons, le premier mélange laisse déposer NaIO_3 , et le deuxième NaI ; la composition du liquide mixte est donnée par la courbe du liquidus.

Les dimensions de l'appareillage nous permettant de travailler avec de 15 à 20 g. de produit, considérons que nous avons dans les 2 cas 0,1 mole du mélange.

A une température ($T_1 - 20^\circ$) la composition du liquide mixte donnée par le diagramme pour le 1er mélange est 21 % NaI, 79 % NaIO_3 , ce qui correspond à une cristallisation entre la température T_1 et la température ($T_1 - 20^\circ$) de 0,0524 mole de NaIO_3 . A la température ($T_2 - 20^\circ$) la composition du 2ème mélange est 66,2 % NaI, 33,8 % NaIO_3 , ce qui correspond à un dépôt de 0,0109 mole de NaI entre T_2 et ($T_2 - 20^\circ$). Il cristallise donc, pour une même différence de température, environ 5 fois plus d'iodate de sodium dans le premier cas que d'iodure de sodium dans le deuxième cas.

Les accidents sur la courbe de refroidissement étant proportionnels à la chaleur de cristallisation et à la quantité de corps qui cristallise, pour avoir des accidents similaires, il faudrait que la chaleur de cristallisation de NaI soit 5 fois plus grande que la chaleur de cristallisation de NaIO_3 . Ce qui n'est pas le cas, puisque $L_{\text{NaI}} = 6.000 \text{ cal.}$ et $L_{\text{NaIO}_3} = 5.900 \text{ cal.}$ (chap. III). Donc, dans ces conditions, l'accident marquant le début de cristallisation de NaI est 5 fois plus faible que celui marquant le début de cristallisation de NaIO_3 .

Cette propriété est encore plus marquée pour les systèmes $\text{RbIO}_3 - \text{RbI}$ et $\text{CsIO}_3 - \text{CsI}$.

- 3°) Les accidents de la courbe de refroidissement correspondant à la cristallisation commençante des iodates de rubidium et de caesium sont difficiles à discerner, malgré l'effet thermique important.

Ces iodates se décomposent rapidement aux températures supérieures à 500°C surtout lorsque disparaît la phase solide.

Il est donc nécessaire d'opérer plus rapidement que pour l'établissement des diagrammes de fusion des autres systèmes iodure - iodate alcalins, et il n'est pas possible de dépasser de plus de quelques degrés la température de fusion avant d'amorcer le refroidissement.

A la température de cristallisation commençante correspondant au dépôt d'iodate ou à celle correspondant au dépôt d'iodure, le changement de pente de la courbe de refroidissement est

dû à la somme algébrique de l'énergie nécessaire à la cristallisation et de celle causée par la brusque variation de la vitesse de décomposition de l'iodate lorsqu'apparaît une phase solide.

- 4°) Bien que l'iodate de sodium se décompose thermiquement en iodure de sodium et en oxygène comme les autres iodates alcalins, nous avons constaté, dans certains cas, la formation d'un peu d'iode et d'oxyde de sodium. En fait cette formation d'iode est due à l'oxydation partielle du NaI par l'oxygène (3).

Cette réaction secondaire nécessite, pour se faire, une assez forte concentration du mélange en iodure et sa vitesse est faible dans les conditions d'expérience. Il s'ensuit que pour l'établissement de la branche du diagramme correspondant à une teneur en NaI du mélange inférieure à 60 %, nous n'avons pratiquement pas observé de formation d'iode.

Pour les expériences effectuées avec des mélanges contenant plus de 90 % de NaI, la vitesse d'oxydation de l'iodure était faible, même dans les cas les plus défavorables, c'est ainsi que le dosage du résidu de l'expérience a fait apparaître que moins de 0,2 % du NaI avait été oxydé.

- 5°) L'allure des branches des liquidus correspondant aux fortes teneurs en iodate permet de prévoir que si NaIO_3 possède une grande chaleur de fusion, les iodates de rubidium et de caesium ont des chaleurs de fusion nettement plus faibles.

En effet, à la température de fusion de l'iodate pur le système est idéal et sa composition est fournie par la relation :

$$\text{Log } N = - \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) \quad \text{soit} \quad T = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{\frac{L}{R\theta} - \text{Log } N} \right)$$

Par dérivation, en considérant L constant, ce qui peut être admis sur un faible intervalle de température, on obtient :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial N^2} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{\frac{L}{R\theta} - \text{Log } N} \right)^2 \left(\frac{2}{\frac{L}{R\theta} - \text{Log } N} - 1 \right) \frac{1}{N^2}$$

Le signe de cette dérivée donnant la courbure du liquidus au voisinage de la température de fusion de l'iodate pur est en fait le signe du terme :

$$2 - \frac{L}{R\theta} + \text{Log } N$$

A la température de fusion de l'iodate pur $N = 1$

Donc si : $\frac{L}{R\theta} > 2$ on a $\frac{\partial^2 T}{\partial N^2} < 0$ (a) courbe tournant sa concavité vers l'axe des températures

et si : $\frac{L}{R\theta} < 2$ on a $\frac{\partial^2 T}{\partial N^2} > 0$ (b) courbe tournant sa convexité vers l'axe des températures.

l'inégalité (a) est vérifiée pour les systèmes $\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$ et $\text{KIO}_3 - \text{KI}$.

Ce qui entraîne que :

$$L_{\text{NaIO}_3} > 2.750 \text{ calories} \quad L_{\text{KIO}_3} > 3.300 \text{ calories}$$

l'inégalité (b) est vérifiée pour les systèmes $\text{RbIO}_3 - \text{RbI}$ et $\text{CsIO}_3 - \text{CsI}$.

Ce qui entraîne que :

$$L_{\text{RbIO}_3} < 3.418 \text{ calories} \quad L_{\text{CsIO}_3} < 3.313 \text{ calories.}$$

Fig. 3

Diagramme de Fusion

$\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$

liq. mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$).

$\text{NaI sol.} - \text{liq. mixte} -$

$\text{NaIO}_3 \text{ sol.} - \text{liq. mixte} -$

$\text{NaIO}_3 \text{ sol.} - \text{eutectique}$

$\text{NaI sol.} - \text{eutectique}$

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
% NaI

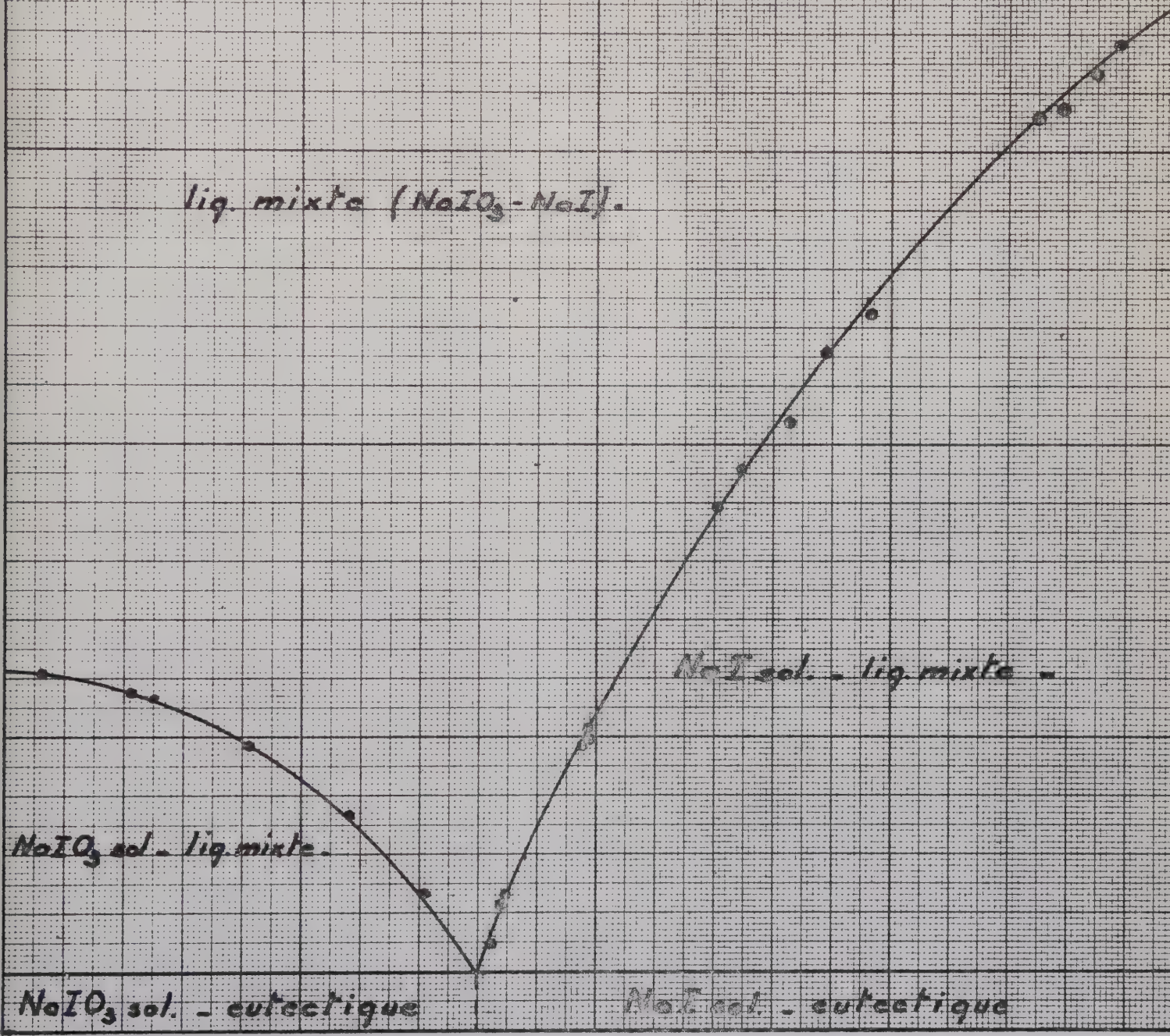


Fig. 4

Diagramme de Fusion

$RbIO_3 - RbI$

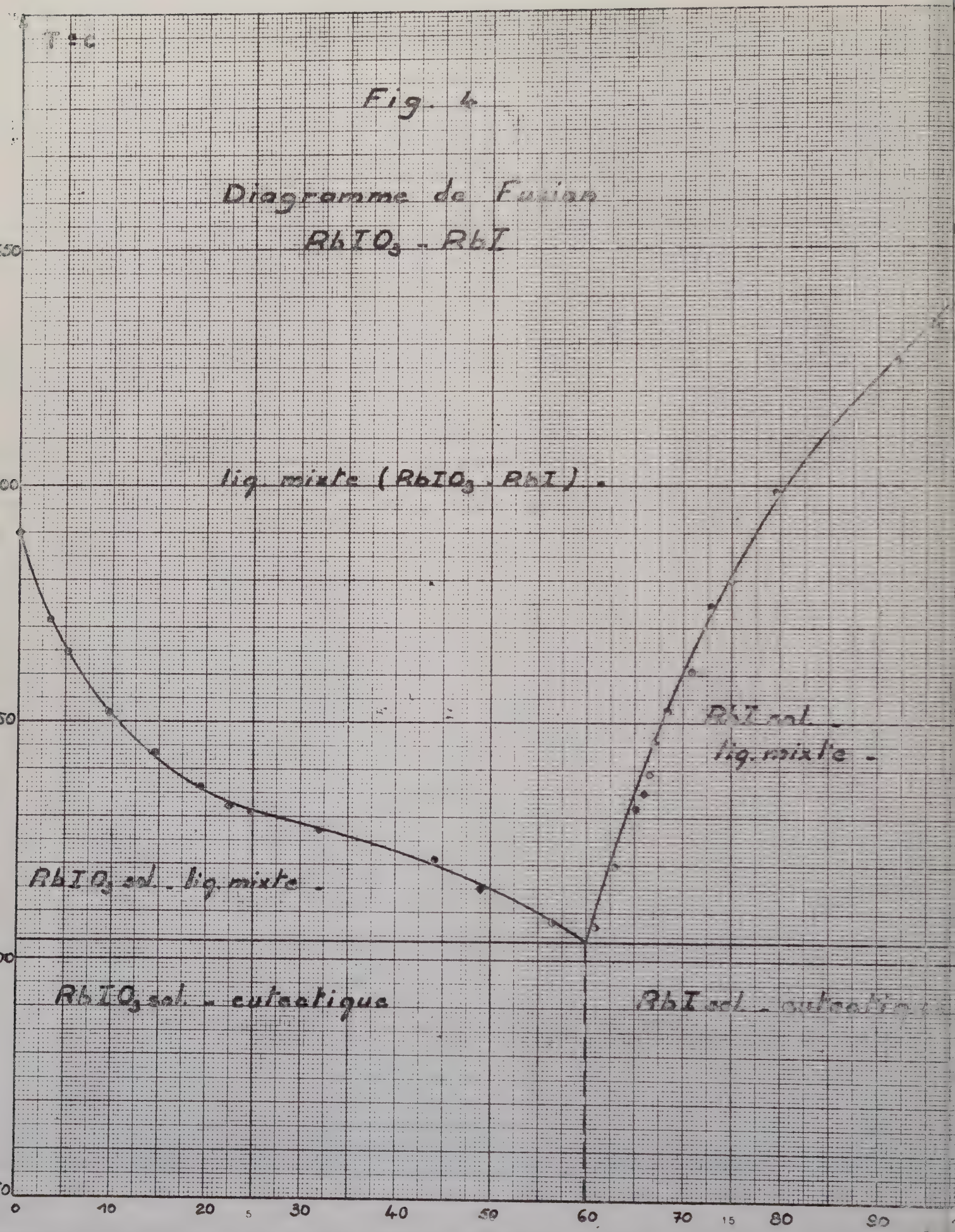
lig. mixte ($RbIO_3 - RbI$) .

$RbIO_3$ sol. - lig. mixte .

$RbIO_3$ sol. - eutectique

RbI sol. -
lig. mixte .

RbI sol. - eutectique

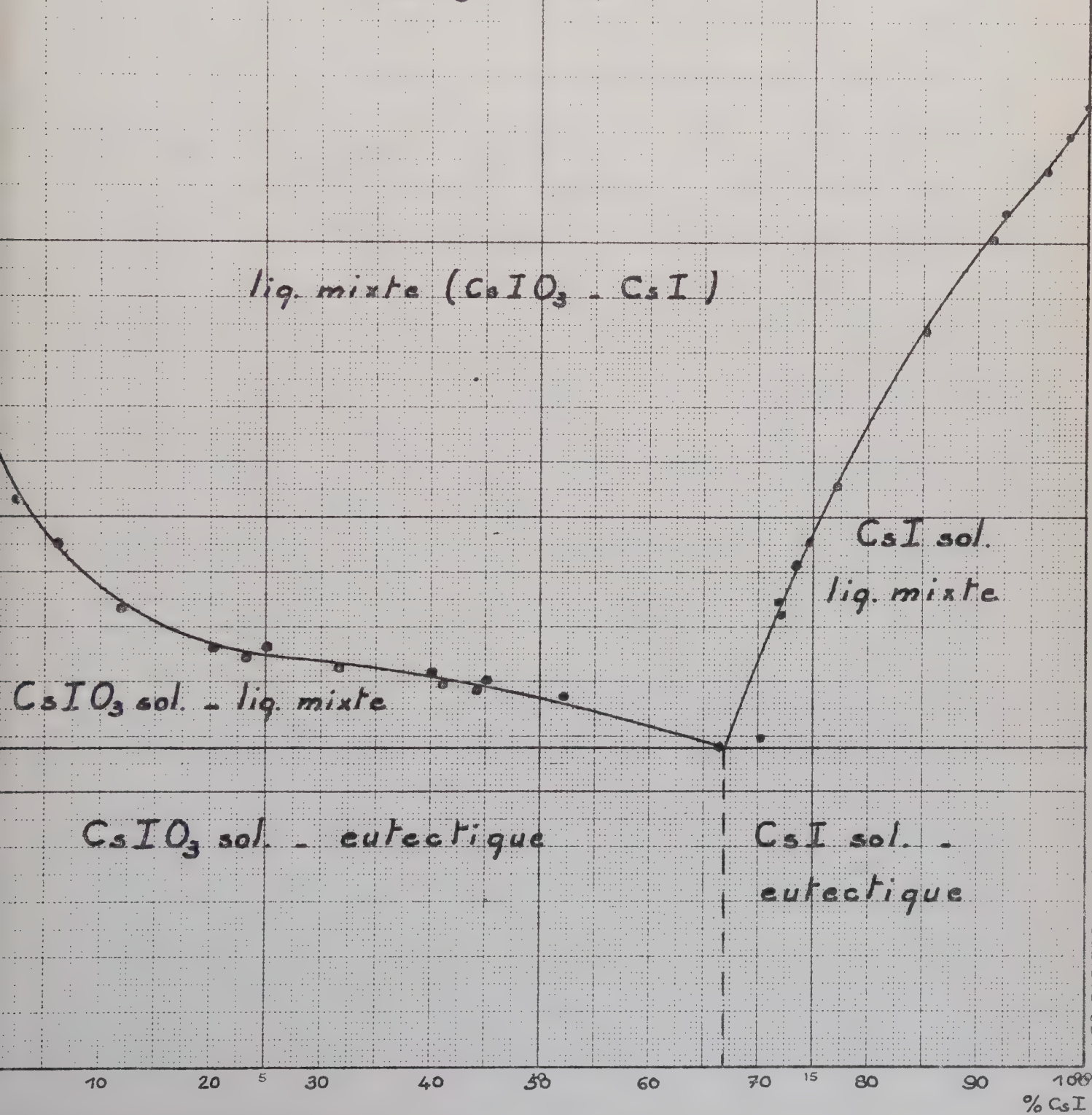


T: C

Fig. 5

Diagramme de Fusion

$\text{CsIO}_3 - \text{CsI}$



BIBLIOGRAPHIE

1 - PERRIER et BELLANCA, Att. Acad. Lincei Class. Sci. fis. Mat. Nat.
26 p 245-51 (1937)

MINOHUTKIN, Ann. Secteur Anal. Phys. Chim. Int. Chim. Gén. USSR
8 p 373-406 (1936)

C.T. EDDY, Re. Sci. Instruments 4 p 200-5 (1933)

H.D. CROCKFORD et A.G. HUGUES, J. Phys. Chim. 34 p 2624-6 (1930)

2 - J. BOUSQUET et M. DODE, C.R. 230 p 87 (1950)

3 - J.C. REMY, Thèse LYON (1963)

CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DES IODATES ET IODURES ALCALINS

Dans la littérature, nous trouvons les constantes thermodynamiques suivantes :

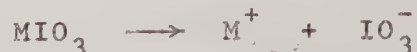
Composés	Q° kcal/mole	S° cal/degré mole	C_p cal/degré mole	T_f °K	L_f kcal/mole
NaIO ₃	(1) 117,2 ± 0,2	(2) 32,3 ± 1	-	-	-
KIO ₃	(12) 121,5	(12) 36,2	(3) 23,8 + 5 · 10 ⁻³ T	(4) 833	(4) (3,5)
RbIO ₃	-	-	-	-	-
CsIO ₃	-	-	-	-	-
NaI	(5) 69,2 ± 0,5	(6) 21,4 ± 0,3	(7) 12,5 + 1,62 · 10 ⁻³ T	(12) (935)	(12) (5,3 ± 0,8)
KI	(12) 78,8 ± 0,3	(8) 24,9 ± 0,1	(9) 12,04 + 5,6 · 10 ⁻³ T	(4) 953	(4) (4,3)
RbI	(10) 78,5 ± 2	(11) 28,2 ± 0,2	(13) 11,6 + 2,63 · 10 ⁻³ T	(12) (913)	(12) (2,99)
CsI	(14) 81,1	(15) 30 ± 2,5	(16) 11,6 + 2,68 · 10 ⁻³ T	(12) (894)	-

Nous avons donc été conduits à mesurer les enthalpies de formation standard de RbIO₃ et CsIO₃, les chaleurs spécifiques de NaIO₃, RbIO₃ et CsIO₃, et les chaleurs de fusion de NaI, KI, RbI et CsI.

Nous avons calculé les entropies de formation standard de RbIO₃ et CsIO₃ par la méthode proposée par K.A. SHARIFOV (17), et nous avons déterminé les chaleurs de fusion de NaIO₃, KIO₃, RbIO₃ et CsIO₃ à partir des diagrammes de fusion des systèmes binaires NaIO₃ - NaI, KIO₃ - KI, RbIO₃ - RbI et CsIO₃ - CsI.

1°) Principe de la méthode :

Considérons la réaction en milieu aqueux :



La mesure de la chaleur Q° de cette réaction à 298°K permet de calculer l'enthalpie de formation standard de MIO_3 à partir de la relation :

$$Q^\circ(\text{MIO}_3) = Q^\circ(\text{M}^+) + Q^\circ(\text{IO}_3^-) + Q^\circ$$

où $Q^\circ(\text{M}^+)$ représente la chaleur de formation standard de M^+ à 298°K , et Q° représente l'énergie mesurée calorimétriquement, somme algébrique des énergies de dissolution, de solvation des ions et de dilution.

2°) Appareillage :

Nous avons utilisé le calorimètre Prolabo 4170 type recherche (décrit dans Techniques de l'Ingénieur (18)) placé dans une pièce thermorégulée à 20°C . La dissolution est opérée directement dans un vase calorimétrique en platine, l'homogénéisation étant assurée par un puissant agitateur en acier inoxydable. Un thermomètre de précision au 1/100 de degré permet de suivre l'évolution de la température du contenu du vase. La température de l'enceinte extérieure est déterminée par un thermomètre de précision au 1/10 de degré.

3°) Mode opératoire :

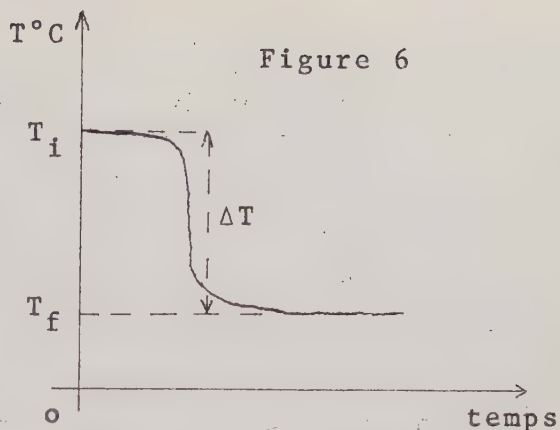
Nous introduisons 2000 g d'eau distillée dans le vase calorimétrique. Une ampoule de verre fin contenant la substance à dissoudre est fixée au fond du vase sur un support en acier inoxydable. La température de l'enceinte adiabatique est réglée à une valeur inférieure, de 3 ou 4 dixièmes de degré, à celle de début de réaction. Nous agitions tout en notant la température du vase calorimétrique de 5 minutes en 5 minutes pendant 30 minutes.

La température est constante au bout de 15 minutes. A l'aide de l'agitateur central, nous brisons l'ampoule : la température diminue et nous la notons toutes les 30 secondes pendant 5 minutes. Nous continuons les relevés de température toutes les 5 mn.

La température reste constante pendant environ 30 mn.

De la courbe obtenue, en portant T en fonction du temps (figure 6), nous déduisons la variation de température ΔT .

Nous déterminons par analyse volumétrique, la quantité exacte d'iodate dissous.



4°) Détermination de la valeur en eau du calorimètre :

A.A. SHIDLOVSKII et K.V. VALKINA (1) ont déterminé calorimétriquement l'énergie de dissolution dans l'eau de NaIO_3 . Ces auteurs ont utilisé le chlorure de potassium pour déterminer la valeur en eau du calorimètre. C'est cette méthode d'étalonnage que nous avons employée. Le tableau I donne les résultats des différents essais effectués avec KCl :

TABLEAU I

Essai	Nombre de molécules de KCl utilisées	t° C enceinte extérieure	t° C enceinte intérieure			Valeur en eau du calorimètre (gramme)
			initiale	finale	abaissement	
1	0,14599	24,10	24,55	24,27	0,28	2190
2	0,16480	23,50	23,62	23,30	0,32	2163
3	0,21940	24,05	24,52	24,03	0,44	2094
4	0,16015	24,70	24,995	24,67	0,325	2070

soit pour la valeur en eau du calorimètre :

$$2130 \pm 60 \text{ grammes}$$

5°) Détermination des chaleurs de dissolution de NaIO_3 , RbIO_3 , CsIO_3 :

Le tableau II donne les résultats des différents essais :

TABLEAU II

Composés	Nombre de moles utilisées	t° C enceinte extérieure	t° C enceinte intérieure			Q° kcal/mole	Valeur moyenne
			initiale	finale	abaissement		
NaIO ₃	0,07420	25,60	25,34	25,67	0,17	4880	4881
	0,08040	23,40	23,325	23,14	0,185	4901	
	0,07667	24,55	25,02	24,845	0,175	4862	
RbIO ₃	0,05818	24,50	24,87	24,645	0,225	8237	8147
	0,04720	25,10	25,59	25,41	0,18	8123	
	0,06983	23,25	23,49	23,225	0,265	8083	
CsIO ₃	0,06720	25,00	25,405	25,12	0,285	9033	9031
	0,06406	25,50	26,19	25,94	0,25	8978	
	0,07183	26,40	26,74	26,435	0,305	9044	
	0,06482	24,90	25,36	25,09	0,27	8872	
	0,06366	25,10	25,60	25,32	0,28	9363	
	0,06216	24,20	24,65	24,39	0,26	8909	
	0,06616	24,10	24,55	24,27	0,28	9015	

6°) Résultats :

Considérons la relation :

$$Q^{\circ}(\text{MIO}_3) = Q^{\circ}(\text{M}^+) + Q^{\circ}(\text{IO}_3^-) + Q^{\circ}$$

la littérature nous fournit :

$$Q^{\circ}(\text{IO}_3^-) = 55,0 \pm 0,1 \text{ kcal/mole} \quad (5)$$

$$Q^{\circ}(\text{Na}^+) = 57,3 \pm 0,15 \text{ kcal/mole} \quad (5)$$

$$Q^{\circ}(\text{Rb}^+) = 59,0 \pm 0,15 \text{ kcal/mole} \quad (6)$$

$$Q^{\circ}(\text{Cs}^+) = 59,9 \pm 0,15 \text{ kcal/mole} \quad (6)$$

ce qui donne :

$$Q^{\circ}(\text{NaIO}_3) = 117,2 \pm 0,3 \text{ kcal/mole}$$

$$Q^{\circ}(\text{RbIO}_3) = 122,1 \pm 0,3 \text{ kcal/mole}$$

$$Q^{\circ}(\text{CsIO}_3) = 123,9 \pm 0,3 \text{ kcal/mole}$$

7°) Validité des résultats :

Pour tous nos essais, nous opérons avec un nombre de moles sensiblement identique, tel que la molarité des solutions finales soit comprise entre 0,03 et 0,04. En toute rigueur, Q° devrait être mesurée pour une solution infiniment diluée. En fait, la chaleur de dilution, pour passer d'une solution 0,03 M à une solution infiniment diluée est négligeable, comparativement à l'incertitude sur les valeurs des enthalpies de formation standard des ions IO_3^- , Rb^+ et Cs^+ .

Nous avons retrouvé la même valeur que A.A. SHIDLOVSKII et K.V. VALKINA (1) pour l'enthalpie de formation standard de NaIO_3 . Nos résultats confirment de façon satisfaisante les valeurs publiées par A. FINCH et P.J. GARDNER (19) et obtenues pour RbIO_3 et CsIO_3 par extrapolation des chaleurs de dissolution des autres iodates alcalins.

II - DETERMINATION DES CHALEURS SPECIFIQUES MOLAIRES :

de NaIO_3 entre 25°C et 420°C

de RbIO_3 } entre 25°C et 470°C
de CsIO_3 }

Nous avons utilisé le calorimètre mis au point par L. EYRAUD et M. RICHARD (20). Cet appareil, réalisé en alumine frittée, comporte deux cellules identiques et une pile constituée par des thermocouples en série. La valeur de la force électromotrice qui traverse les thermocouples est enregistrée en fonction du temps ; l'aire de la courbe ainsi obtenue est proportionnelle à l'énergie mise en jeu.

1°) Principe de la méthode balistique :

Le calorimètre étant maintenu à une température constante T , nous laissons tomber une nacelle contenant l'iodate à 25°C. L'aire de la courbe obtenue est proportionnelle à l'énergie nécessaire pour faire passer la nacelle et son contenu de 25°C à la température T .

2°) Mode opératoire :

Pour étalonner le calorimètre, nous laissons tomber dans celui-ci un poids déterminé m de platine. Les chaleurs spécifiques du platine étant bien connues, nous en déduisons le rapport entre l'énergie mise en jeu et l'aire de la courbe obtenue. Pour vérifier que ce rapport est constant, nous effectuons plusieurs essais avec des masses différentes de platine.

Le calorimètre étant étalonné, nous renouvelons l'expérience avec, cette fois, une nacelle en platine de poids connu p , contenant une quantité connue I d'iodate de sodium par exemple. L'énergie mesurée est alors la somme des énergies nécessaires pour faire passer p grammes de platine et I grammes d'iodate de sodium de la température t à la température T .

Nous choisissons m , p et I de telle sorte que les courbes obtenues soient superposables.

3°) Calculs :

Les chaleurs spécifiques sont, en général, exprimées par une formule du type :

$$C_p = a + b T + c T^{-2}$$

C_p étant donné en calories par moles et par degré. L'énergie absorbée pour faire passer une mole de produit de la température t à la température T est :

$$\begin{aligned} W &= \int_t^T C_p dT \\ &= \left(aT + \frac{bT^2}{2} - \frac{c}{T} \right)_t^T \end{aligned}$$

$$\text{soit : } W = a(T - t) + \frac{b}{2} (T^2 - t^2) - \frac{c}{T} + \frac{c}{t}$$

avec pour le platine :

$$a = 5,74 \quad b = 1,34 \cdot 10^{-3} \quad c = 0,10 \cdot 10^5$$

Rappelons que :

T est la température du calorimètre

t est la température initiale de la nacelle

et désignons par :

N_1 le nombre de moles de platine de l'essai étalon

N_2 le nombre de moles de platine de l'essai avec l'iodate

N_3 le nombre de moles d'iodate

et "Aire 1" l'aire de la courbe obtenue pour l'essai étalon
 "Aire 2" l'aire de la courbe obtenue pour l'essai avec MIO_3
 W l'énergie mise en jeu pour une mole.

Le rapport $\frac{\text{ENERGIE MISE EN JEU}}{\text{AIRE DE LA COURBE}}$ étant constant, nous pouvons, pour deux essais exécutés dans les mêmes conditions de température, écrire :

$$\frac{W_{\text{Pt}} \times N_1}{\text{aire 1}} = \frac{W_{\text{Pt}} \times N_2}{\text{aire 2}} + \frac{W_{\text{MIO}_3} \times N_3}{\text{aire 2}}$$

Or, nous opérons de façon que Aire 1 = Aire 2

d'où :

$$W_{\text{Pt}} (N_1 - N_2) = W_{\text{MIO}_3} \times N_3$$

soit :

$$\left(5,74 (T-t) + \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - t^2) + \frac{10^4}{t} - \frac{10^4}{T} \right) \left(\frac{N_1 - N_2}{N_3} \right) = \int_t^T \text{CpdT}$$

4°) Applications :

TABLEAU III NaIO_3

T° K	343	452	523	621	655
$\int_{298}^T \text{CpdT}$ cal/mole	1.255	4.209	6.508	10.579	12.041

TABLEAU IV RbIO_3

T° K	353,5	401,5	492	541	590	640	707
$\int_{298}^T \text{CpdT}$ cal/mole	1.430	2.680	5.110	6.430	7.690	9.040	10.840

TABLEAU V CsIO_3

T° K	353,5	401,5	444	492	541	590	640	720
$\int_{298}^T \text{CpdT}$ cal/mole	1.470	2.770	3.980	5.330	6.690	7.910	9.150	11.610

Interprétation graphique : (figures 7, 8, 9)

Nous portons sur un graphique de coordonnées Cp et T les valeurs des énergies obtenues. Pour arriver à cette représentation, nous admettons que Cp est constant entre 298°K et la première valeur expérimentale.

Par exemple pour NaIO_3 :

$\int_{298}^{343} \text{Cp dT}$ sera représenté par le rectangle ABCD, d'abscisses 298 et 343, et d'ordonnées 0 et 27,88

Or :

$$\int_{298}^{452} \text{Cp dT} = \int_{298}^{343} \text{Cp dT} + \int_{343}^{452} \text{Cp dT}$$

Nous admettons en outre, que dans les intervalles de température, Cp varie linéairement, de sorte que :

$\int_{343}^{452} \text{Cp dT}$ sera représenté par le trapèze rectangle CDEF ;

et ainsi de suite.

Pour déterminer les coefficients a, b et c d'une équation de la forme :

$$\text{Cp} = a + bT + cT^{-2}$$

nous considérons la courbe passant par les milieux des segments obtenus, et représentant cette fonction.

Résultats :

$$\text{Cp}(\text{NaIO}_3) = -48,9 + 138 \cdot 10^{-3}T + 33,5 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ cal/deg.mole}$$

$$\text{Cp}(\text{RbIO}_3) = 25,14 + 2,86 \cdot 10^{-3}T \text{ cal/degré mole}$$

$$\text{Cp}(\text{CsIO}_3) = 27 \text{ cal/degré mole}$$

5°) Validité des résultats :

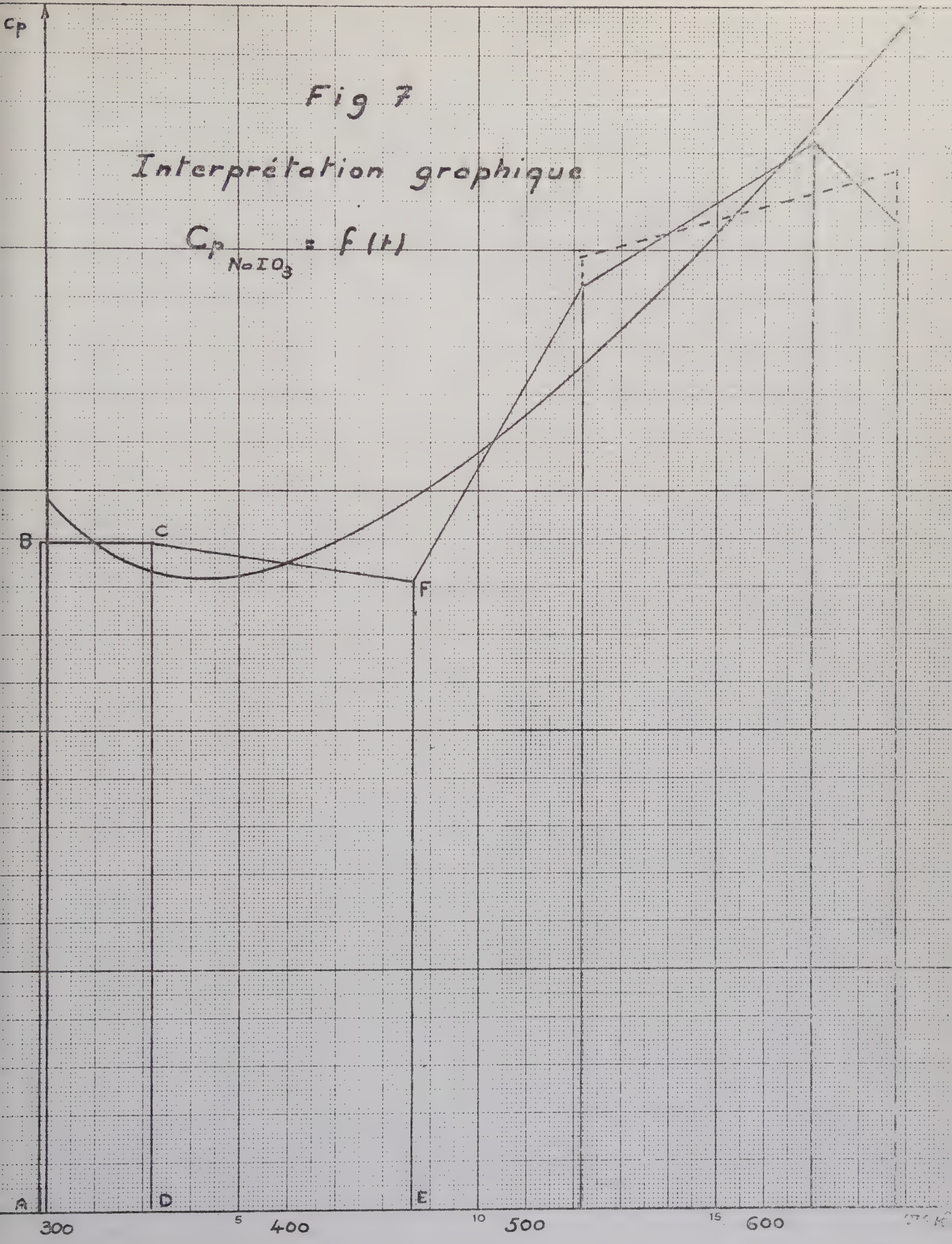
A partir des valeurs de Cp exprimées en fonction de T, l'énergie calculée par la relation $\int_{298}^T \text{Cp dT}$ diffère au maximum de 2 % d'avec les valeurs expérimentales.

Cp

Fig 7

Interprétation graphique

$$C_{p_{\text{NoIO}_3}} = f(t)$$



C_p

Fig 8

Interprétation graphique

$$C_{p_{RbIO_3}} = f(t)$$

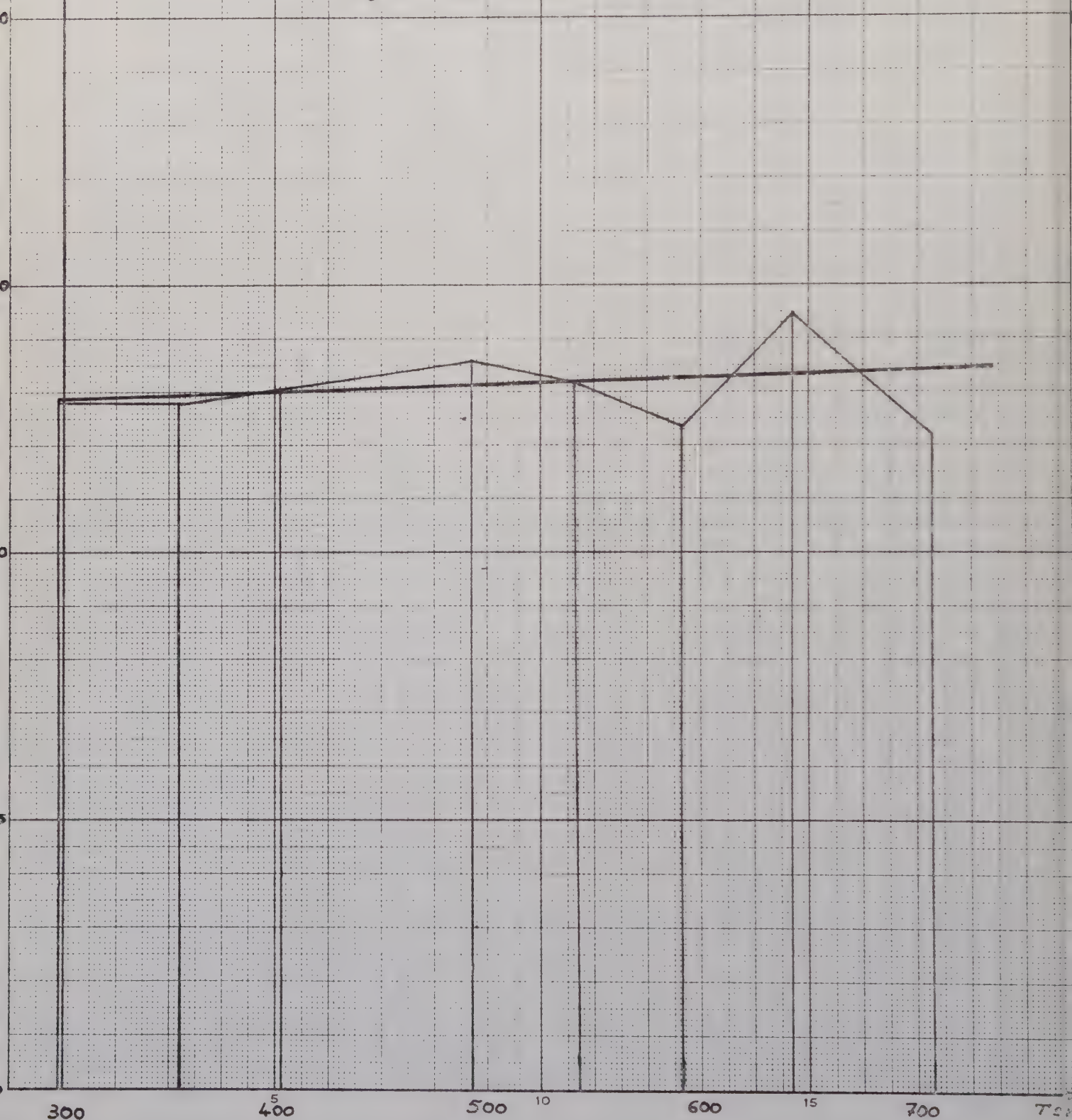
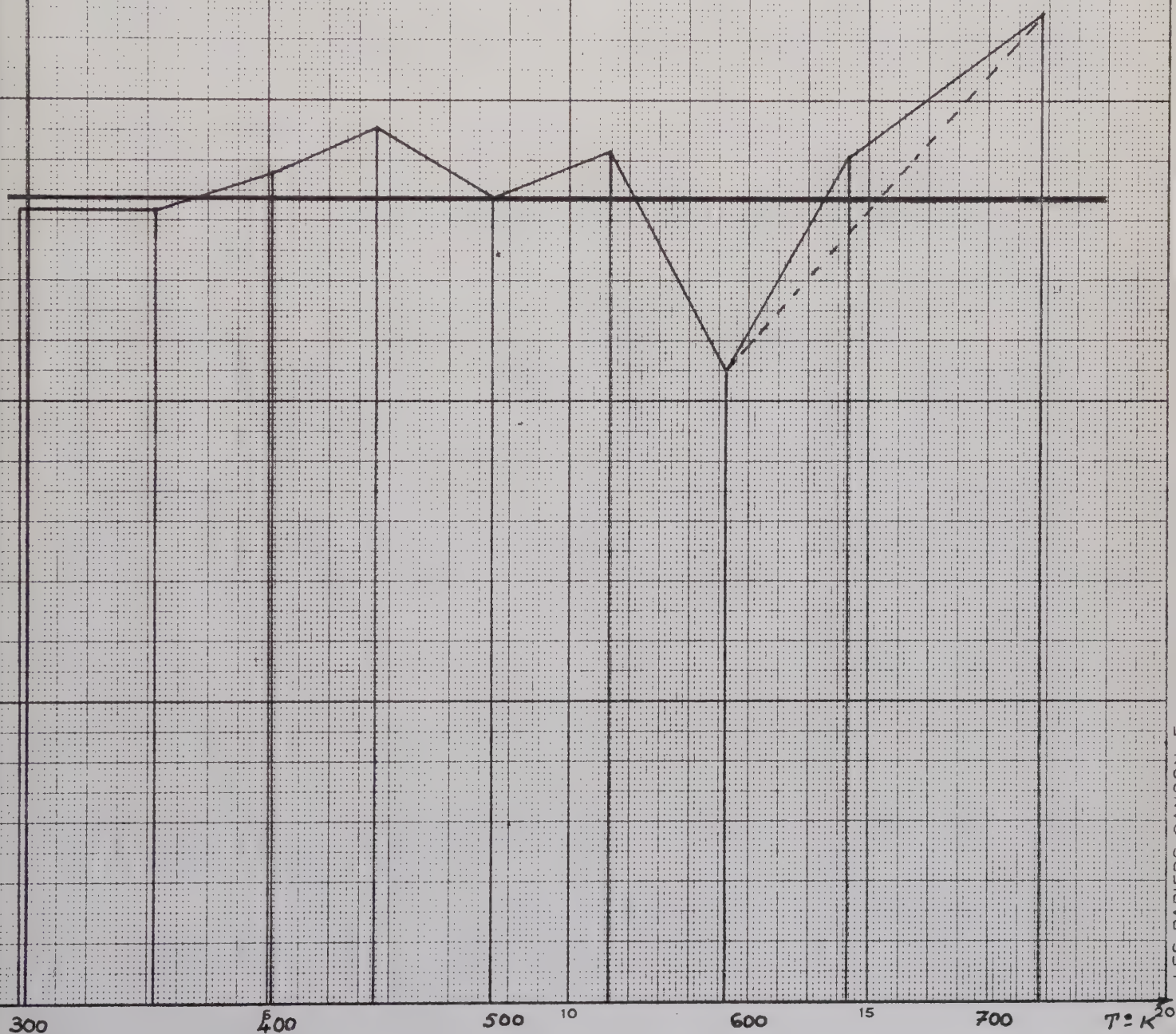


Fig 9

Interprétation graphique

$$C_{p_{CsIO_3}} = f(t)$$



III - MESURE DES CHALEURS DE FUSION DE NaI, KI, RbI, CsI :

Nous avons utilisé le même calorimètre que celui qui nous a servi à mesurer les chaleurs spécifiques des iodates.

1°) Principe de la méthode dynamique :

Dans une des cellules du calorimètre, nous plaçons une quantité connue d'iodure, et dans l'autre de l'alumine (parce qu'inerte chimiquement et ne présentant pas de changement de structure aux environs des températures de fusion des iodures alcalins). Nous choisissons la masse d'alumine telle que sa valeur en eau soit voisine de celle correspondant à la quantité de produit étudié à la température de fusion. Nous élevons alors la température du calorimètre lentement et linéairement.

L'aire de la courbe obtenue à la température de fusion, est proportionnelle à l'énergie absorbée lors de la fusion du produit contenu dans la cellule du calorimètre.

Étalonnage :

Nous étalonnons le calorimètre, maintenu à une température voisine de celle de la fusion de la substance, à l'aide d'une résistance électrique placée dans une des cellules.

La résistance, soumise à une tension et une intensité données pendant un temps connu, fournit une certaine énergie que nous pouvons calculer. Nous portons sur un graphique l'aire de la courbe obtenue en fonction de l'énergie électrique fournie au calorimètre.

3°) Mode opératoire :

Un poids connu de substance est placé dans un tube de quartz scellé sous atmosphère d'azote pour éviter une oxydation éventuelle de l'iodure. Après l'expérience, l'iodure dissout dans l'eau est dosé par une solution titrée de HIO_3 en présence d'acide chlorhydrique, environ 6 N, et de quelques gouttes de tétrachlorure de carbone (chapitre I).

4°) Résultats :

L'étalonnage du calorimètre a donné les résultats suivants :

TABLEAU VI

Température 652°C	Energie en cal Aire en mm ²	39,76 15.830	41,19 16.425	44,41 17.610	49,50 19.610
Température 678°C	Energie en cal Aire en mm ²	44,69 17.200	53,94 20.850	59,77 22.950	64,37 24.805
Température 642°C	Energie en cal Aire en mm ²	35,05 13.920	46,30 18.250	48,15 19.040	65,75 25.860
Température 624°C	Energie en cal Aire en mm ²	59,20 24.215	65,15 26.615	71,24 29.050	82,45 33.600

Nous constatons que l'aire est directement proportionnelle à l'énergie.

Les chaleurs de fusion des différents iodures sont données au tableau VII :

TABLEAU VII

iodure	Nombre de moles	Température de fusion (° C)	Aire due à la chaleur de fusion (mm ²)	Chaleur de fusion (kcal/mole)
NaI	0,00714	652	17150 ± 20	6,03
KI	0,00842	678	22410 ± 30	6,91
RbI	0,00609	642	14150 ± 50	5,87
CsI	0,0107	624	28750 ± 100	6,58

5°) Validité des résultats :

L'étalonnage du calorimètre par l'intermédiaire de la résistance électrique entraîne une erreur pouvant atteindre 3 %.

La quantité d'iodure utilisé, déterminée par dosage, a toujours coïncidé parfaitement avec la pesée.

La bonne reproductibilité des essais nous permet de donner la valeur des chaleurs de fusion à plus ou moins 3 % près, soit :

$$\begin{aligned} L_{\text{NaI}} &= 6,0 \pm 0,2 \text{ kcal/mole} \\ L_{\text{KI}} &= 6,9 \pm 0,2 \text{ kcal/mole} \\ L_{\text{RbI}} &= 5,9 \pm 0,2 \text{ kcal/mole} \\ L_{\text{CsI}} &= 6,6 \pm 0,2 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

ce qui entraîne pour les entropies de fusion :

$$\begin{aligned} S_{\text{F(NaI)}} &= 6,5 \text{ cal/degré mole} \\ S_{\text{F(KI)}} &= 7,3 \text{ cal/degré mole} \\ S_{\text{F(RbI)}} &= 6,4 \text{ cal/degré mole} \\ S_{\text{F(CsI)}} &= 7,4 \text{ cal/degré mole} \end{aligned}$$

6°) Discussion :

Les valeurs que nous indiquons sont supérieures à celles données par A.S. DWORKIN et M.A. BREDIG (21). Ces auteurs ont utilisé un calorimètre à chute. Cette méthode présente deux inconvénients majeurs : le résultat est essentiellement fonction de la vitesse de chute de la nacelle ; de plus, il est nécessaire de faire intervenir l'énergie due aux chaleurs spécifiques de l'iodure à l'état solide comme à l'état liquide.

Pour ces deux raisons, nous pensons que la méthode que nous avons utilisée est plus valable.

IV - CALCUL DES CHALEURS DE FUSION DE NaIO_3 , KIO_3 , RbIO_3 , CsIO_3 :

1°) Chaleur de fusion de NaIO_3 :

Le diagramme de fusion du système NaIO_3 - NaI étant un diagramme simple à eutectique, nous pouvons utiliser la méthode proposée par J. BOUSQUET et M. DODE (22).

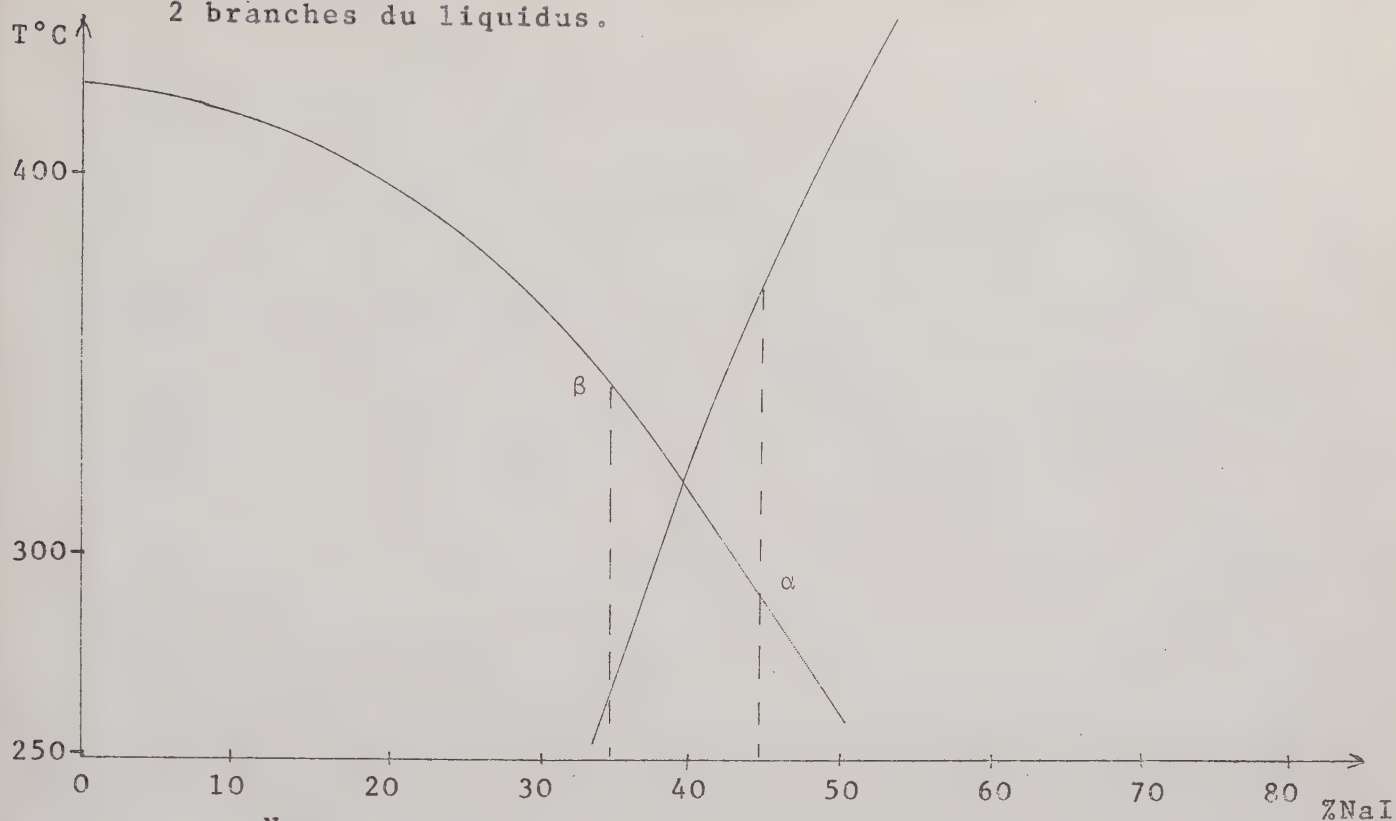
Soit L_2 la chaleur de fusion et θ_2 la température de fusion de l'iodate de sodium.

On a :

$$L_2 = \frac{R\theta_2}{T' - T} \left(T' \log(1-\beta) - T \log(1-\alpha) - T \int_{N_1=\alpha}^{N_1=\beta} \frac{N_1}{1-N_1} d \log \gamma_1 \right)$$

où N_1 est la concentration molaire en NaI et γ_1 le coefficient d'activité de NaI .

Les concentrations en iodure α et β , et les températures T et T' sont obtenues par prolongement au delà de l'eutectique des 2 branches du liquidus.



Nous prenons :

$$\begin{array}{llll}
 t = 290^{\circ}\text{C} & T = 563^{\circ}\text{K} & 1-\alpha = 0,55 & \alpha = 0,45 \\
 t' = 346^{\circ}\text{C} & T' = 619^{\circ}\text{K} & 1-\beta = 0,65 & \beta = 0,35 \\
 & & \text{et } \theta_2 = 695^{\circ}\text{K}
 \end{array}$$

ce qui entraîne :

$$L_2 = 1.722 + 31.932 \int_{N_1 = 0,35}^{N_1 = 0,45} \frac{N_1}{1 - N_1} d \log \gamma_1$$

Evaluation de l'intégrale :

a) La chaleur de fusion de NaI étant de 6000 calories et sa température de fusion 226°K , l'activité de NaI le long de la courbe de fusion est donnée par la relation :

$$\log a_1 = \frac{-6000}{4,57} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{296} \right)$$

soit :

$$\log a_1 = 1,4178 - \frac{1313}{T}$$

- b) Calcul des coefficients d'activité de NaI de $T = 640^{\circ}\text{K}$ à $T = 543^{\circ}\text{K}$ (températures correspondant aux concentrations $\alpha = 0,45$ et $\beta = 0,35$) :

T	1,4178	1313/T	log a_1		a_1	N_1	γ_1 (t)
640	1,4178	2,0516	- 0,6338	$\bar{1},3662$	0,2324	0,45	0,5164
593	1,4178	2,2141	- 0,7963	$\bar{1},2037$	0,1599	0,40	0,3927
543	1,4178	2,4180	- 1,0002	$\bar{2},9998$	0,09996	0,35	0,2856

- c) Calcul des coefficients d'activité de NaI à $T = 543^{\circ}\text{K}$ en supposant le système régulier au sens de HILDEBRAND ($T \log \gamma = \text{cte}$).

T	log γ_1 (t)		T/543	log γ_1 (543)
640	$\bar{1},71299$	- 0,28701	1,1736	- 0,33827
593	$\bar{1},60173$	- 0,39827	1,0921	- 0,43495
543	$\bar{1},45576$	- 0,54424	1	- 0,54424

- d) Intégration graphique :

Nous portons N_1/N_2 en fonction de $\log \gamma_1$, et évaluons l'aire de la courbe, entre $\log \gamma_1$ (543) et $\log \gamma_1$ (640). Les coordonnées des points de la courbe figurent dans le tableau suivant:

N_1	N_1/N_2	log γ_1 (543)
0,45	0,6923	- 0,33827
0,40	0,6667	- 0,43495
0,35	0,5385	- 0,54424

La valeur de l'intégrale ainsi mesurée est égale à
+ 0,13097, d'où :

$$L_{\text{NaIO}_3} = 1.722 + 4.182$$

soit $L_{\text{NaIO}_3} = 5,9 \text{ kcal/mole}$

ce qui entraîne une entropie de fusion de 8,49 u.e.

2°) Chaleur de fusion de KIO_3 :

A partir du diagramme de fusion du système KIO_3 - KI établi par J. BOUSQUET et M. DODE (23), et la chaleur de fusion de KI égale à 6.900 calories, le calcul aboutit à :

$$L_{\text{KIO}_3} = 5.275 \text{ calories/mole}$$

ce qui entraîne une entropie de fusion de 6,35 u.e.

3°) Chaleur de fusion de RbIO_3 :

Le diagramme de fusion du système RbIO_3 - RbI n'étant pas un diagramme simple à eutectique, nous ne pouvons plus utiliser la méthode précédente pour calculer la chaleur de fusion de RbIO_3 .

Par contre, l'allure du diagramme permet de tracer, avec une bonne précision, la tangente au liquidus à la température de fusion de l'iodate pur.

Au point de fusion de RbIO_3 pur, le système est idéal et nous pouvons appliquer la relation :

$$\text{Log } N = - \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right)$$

soit : $T = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{\frac{L}{R\theta} - \text{Log } N} \right)$

Par dérivation, en considérant L constant, on obtient :

$$\frac{dT}{dN} = \frac{L}{RN} \left(\frac{1}{\frac{L}{R\theta} - \text{Log } N} \right)^2$$

or, $N = 1$ et $\text{Log } N = 0$

ce qui entraîne :

$$\frac{dT}{dN} = \frac{R\theta^2}{L}$$

Donc, connaissant la pente du liquidus au point de fusion de RbIO_3 pur, ainsi que la température de fusion de RbIO_3 , il est possible de calculer sa chaleur de fusion. Nous avons :

$$\frac{dT}{dN} = 700$$

$$\theta = 863^\circ\text{K}$$

ce qui entraîne :

$$L_{\text{RbIO}_3} = 2,1 \text{ kcal/mole}$$

soit une entropie de fusion de 2,43 u.e.

4°) Chaleur de fusion de CsIO_3 :

De la même façon, nous avons :

$$\frac{dT}{dN} = 450$$

$$\theta = 838^\circ\text{K}$$

ce qui entraîne :

$$L_{\text{CsIO}_3} = 3,1 \text{ kcal/mole}$$

soit une entropie de fusion de 3,70 u.e.

5°) Validité des résultats :

Le résultat des calculs est en accord avec les inégalités établies lors de la discussion sur l'allure des liquidus au chapitre précédent.

Nous prendrons donc comme constantes thermochimiques de fusion :

Corps	L (kcal/mole)	S_f (u.e.)
NaIO_3	5,9	8,49
KIO_3	5,3	6,35
RbIO_3	2,1	2,43
CsIO_3	3,1	3,70

V - DETERMINATION DES ENTROPIES STANDARD DE RbIO_3 ET CsIO_3 :

1°) Utilisation de la méthode de ZHUK (26) :

Considérons la réaction en milieu aqueux :



Connaissant le produit de solubilité P de MIO_3 , il est possible de calculer son affinité de formation standard à 298°K , puisque :

$$A_{\text{MIO}_3}^\circ = A_{\text{M}^+}^\circ + A_{\text{IO}_3^-}^\circ - 2,3 \text{ RT } \log P_{\text{MIO}_3}$$

à condition toutefois que MIO_3 soit peu soluble.

Or, pour la réaction :



nous pouvons écrire :

$$A_{\text{MIO}_3}^\circ = Q_{\text{MIO}_3}^\circ + T \Delta S^\circ$$

$$\text{avec : } \Delta S^\circ = S_{\text{MIO}_3}^\circ - S_{\text{M}}^\circ - 1/2 S_{\text{I}_2}^\circ - 3/2 S_{\text{O}_2}^\circ$$

Il est donc possible, connaissant les données thermodynamiques des éléments et des ions, de calculer l'entropie de formation standard de MIO_3 .

Applications :

a) Entropie de formation standard de RbIO_3 :

La littérature (12) nous fournit :

$$\begin{array}{ll} P_{\text{MIO}_3} &= 6,504 \cdot 10^{-3} & S_{\text{Rb}}^\circ &= 16,6 \text{ u.e.} \\ A_{\text{Rb}^+}^\circ &= 67,45 \text{ kcal/mole} & S_{\text{I}_2}^\circ &= 27,9 \text{ u.e.} \\ A_{\text{IO}_3^-}^\circ &= 32,4 \text{ kcal/mole} & S_{\text{O}_2}^\circ &= 49,0 \text{ u.e.} \end{array}$$

$$\text{ce qui entraîne : } A_{\text{MIO}_3}^\circ = 102,79 \text{ kcal/mole}$$

Or, nous avons déterminé :

$$Q_{\text{RbIO}_3}^\circ = 122,1 \text{ kcal/mole}$$

d'où :

$$S_{\text{RbIO}_3}^\circ = 39,2 \text{ u.e.}$$

b) Entropie de formation standard de CsIO_3 :

La littérature (12) nous fournit :

$$\begin{array}{llll} P_{\text{CsIO}_3} & = & -7,133 \cdot 10^{-3} & S_{\text{Cs}}^\circ = 19,8 \text{ u.e.} \\ A_{\text{Cs}}^\circ & = & 67,41 \text{ kcal/mole} & S_{\text{I}_2}^\circ = 27,9 \text{ u.e.} \\ A_{\text{IO}_3}^\circ & = & 32,4 \text{ kcal/mole} & S_{\text{O}_2}^\circ = 49,0 \text{ u.e.} \end{array}$$

ce qui entraîne : $A_{\text{CsIO}_3}^\circ = 102,72 \text{ kcal/mole}$

Or, nous avons déterminé :

$$Q_{\text{CsIO}_3}^\circ = 123,9 \text{ kcal/mole}$$

d'où :

$$S_{\text{CsIO}_3}^\circ = 36,2 \text{ u.e.}$$

2°) Utilisation de la méthode de KERIEIEV et SHARIFOV (17) :

Si nous considérons une série de composés minéraux de même type et de structure équivalente, l'entropie isochore de l'atomisation ΔS_v^i reste sensiblement constante pour tous ces composés.

Or, si :

- S_k^i est l'entropie des éléments, constituant le composé considéré, pris dans l'état de gaz idéal ;
- S_D est l'entropie du composé ;
- v est le volume molaire du composé,

on peut écrire en considérant la réaction :



$$\Delta S_v^i = \sum v_k S_k^i - S_D + \sum v_k R \log v$$

S^i n'est pas connue pour tous les éléments, mais nous pouvons la remplacer dans l'égalité précédente par l'entropie S_π^i du mouvement des particules.

L'emploi de S_π^i présente en outre, l'avantage de ne pas introduire une source d'erreur due au terme correspondant à l'entropie réticulaire contenue dans S^i et pouvant, dans certains cas, être importante.

S_{π}^i se calcule facilement, puisque SACKUR et TETRODE ont montré qu'à 298°K sous une pression d'une atmosphère, il existe la relation :

$$S_{\pi} = 6,86 \log M + 25,99$$

où M représente la masse atomique de l'élément considéré, ce qui donne :

$$S_D = \sum v_k S_{\pi}^i - \Delta S_v + \sum v_k R \log v \quad (1)$$

Applications :

Les iodates de sodium, potassium, argent, rubidium et caesium ne cristallisent pas dans le même système, mais adoptent tous la structure de la perovskite. En appliquant la relation précédente aux iodates de sodium, potassium et argent, nous avons trouvé $\Delta S_v = 184 \pm 0,6$ u.e.

En admettant que cette valeur est encore valable pour les iodates de rubidium et de caesium, il suffit de connaître le volume molaire de ces iodates pour avoir accès à leur entropie de formation standard.

a) Détermination de l'entropie de formation standard de $RbIO_3$:

L'iodate de rubidium cristallise dans le système rhomboédrique ; l'angle au sommet du rhomboèdre étant compris entre 90° et 90°20', on peut donc assimiler cette structure, à une structure cubique de paramètre $a = 4,54 \text{ \AA}$.

Une molécule de $RbIO_3$ occupe donc un volume de $93,57 \text{ \AA}^3$ ce qui entraîne pour le volume molaire :

$$v = 56,364 \text{ cm}^3$$

En appliquant la relation (1), nous trouvons :

$$S_{RbIO_3}^{\circ} = 38,4 \text{ u.e.}$$

b) Détermination de l'entropie de formation standard de $CsIO_3$:

La structure de l'iodate de caesium est cubique, de paramètre $a = 4,66 \text{ \AA}$.

Une molécule de $CsIO_3$ occupe un volume de $101,85 \text{ \AA}^3$, ce qui entraîne : $v = 60,956 \text{ cm}^3$

En appliquant la relation (1), nous trouvons :

$$S_{CsIO_3}^{\circ} = 40,5 \text{ u.e.}$$

3°) Validité des résultats :

Si la différence entre les résultats obtenus pour $S^{\circ}_{\text{RbIO}_3}$ en appliquant les deux méthodes précédentes, est inférieure à 1 u.e., elle est, par contre, de plus de 4 u.e. pour $S^{\circ}_{\text{CsIO}_3}$.

La méthode de ZHUK, appliquée ici ne peut donner qu'un ordre de grandeur de l'entropie parce que les iodates de rubidium et de caesium sont trop solubles dans l'eau, si bien que les ions en présence ont une interaction non négligeable.

C'est pourquoi nous préférons adopter les résultats obtenus par la méthode de SHARIFOV en évaluant l'incertitude sur les résultats à 2 unités d'entropie, par analogie à ce qui est observé lors de la détermination par cette méthode des entropies de composés d'autres familles.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - A.A. SHIDLOVSKII et K.V. VALKINA, Zhur. Fiz. Khim. 35 p 294-296 (1961)
- 2 - U.A. KIREEV, J. Am. Chem. USSR 16 p 1199-1201 (1946)
- 3 - J.E. AHLBERG et W.M. LATIMER, J. of Am. Chem. Soc. 56 p 857 (1934)
- 4 - J. BOUSQUET, Thèse Nancy (1958)
- 5 - U.A. KIREEV, Z. Anorg. Chem. 219 p 1 (1934)
- 6 - U.A. KIREEV, Acta. Physico Chimie USSR 20 p 905-922 (1945)
- 7 - U. REGNAULT, Poggendorfs Ann. 53 p 60 (1841)
- 8 - C. SYKES, Proc. Roy. Soc. (A) 148 p 422 (1935)
- 9 - S.M. SKURATOV et S.A. LAPUSKIN, J. Gén. Chem. USSR 21 p 2489-2503 (1951)
- 10 - J. FISCHER, J. Z. Anorg. Chem. 219 p 1 (1934)
- 11 - K. CLUSIUS, J. GOLDMANN et A. PERLICK, Z. Naturforsch 4a p424 (1949)

- 12 - Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties N.B.S. (1961)
- 13 - K.K. KELLEY, Bull. U.S. Bur. Mines n° 447 (1950)
- 14 - A.F. VOROBAY, N.A. IBRAHIM et S.M. SKURATOV, Zh. Neorg. Khim. 11 (1)
p 25-27 (1966)
- 15 - O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, Metallurgical Thermochemistry
Pergamon Press (1953)
- 16 - K.K. KELLEY, Bull. U.S. Bur. Mines n° 476 (1949)
- 17 - K.A. SHARIFOV, Rev. de Chim. Phys. Russe 40 p 218-220 (1966)
- 18 - HELLER, Techniques de l'Ingénieur (Mesures et Analyses) p 820
- 19 - A. FINCH et P.J. GARDNER, J. Phys. Chem. 69 p 384 (1965)
- 20 - J.L. PETIT, L. SICARD et L. EYRAUD, C.R. Acad. Sci. 252 p 1740-1742
(1961)
- 21 - A.S. DWORKIN et M. BREDIG, J. Phys. Chem. 64 p 269 (1960)
- 22 - J. BOUSQUET et M. DODE, C.R. Acad. Sci. 238 p 890 (1954)
- 23 - J. BOUSQUET et M. DODE, C.R. Acad. Sci. 230 p 87 (1950)
- 24 - K.K. KELLEY, Bull. U.S. Bur. Mines. n° 447 (1950)
- 25 - M. MOSER, Phys. Z. 37 p 737 (1936)
- 26 - N.P. ZHUK, J. Chim. Phys. 28 n° 9 (1954)

RECAPITULATION DES
DONNEES THERMODYNAMIQUES

Dans la suite nous utilisons les données suivantes :

Composés	Q° kcal/mole	S° cal/ deg.mole	C_p cal/degé mole	T_f °K	L_f kcal.	S_f u.e.
NaIO ₃ solide	(1) 117,2±0,2	(2) 32,3±1	-48,9 + 13810 ⁻³ T + 33,510 ⁵ T ⁻²	695	5,9	8,5
KIO ₃ solide	(12) 121,5	(12) 36,2	(3) 23,8 + 5.10 ⁻³ T	(4) 833	5,3	6,4
RbIO ₃ solide	122,1±0,3	38,4	25,14 + 2,86 10 ⁻³ T	863	2,1	2,4
CsIO ₃ solide	123,9±0,3	40,5	27	838	3,1	3,7
NaI solide	(5) 69,2±0,5	(6) 21,4±0,3	(7) 12,5 + 1,62 10 ⁻³ T	926	6,0±0,2	6,5
KI solide	(12) 78,8±0,3	(8) 24,9±0,1	(9) 12,04 + 5,6 10 ⁻³ T	953	6,9±0,2	7,3
RbI solide	(10) 78,5±2	(11) 28,2±0,2	(13) 11,6 + 2,63 10 ⁻³ T	917	5,9±0,2	6,4
CsI solide	(14) 81,1	(15) 30 ± 2,5	(14) 11,6 + 2,68 10 ⁻³ T	898	6,6±0,2	7,4
O ₂ gaz	0	(24) 49,0	(25) 7,16 + 10 ⁻³ T - 0,4.10 ⁵ T ⁻²	-	-	-

ETUDE THEORIQUE DES EQUILIBRES DE DISSOCIATION MONOVARIENTS

I - INTRODUCTION :

Considérons les réactions du type :

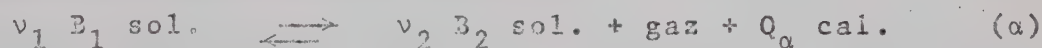


- 1°) Lorsque les phases condensées sont des corps purs (solides non miscibles), la variance du système est égale à 1 ; la pression est uniquement fonction de la température ($p = K$).
- 2°) Dès que la phase condensée est constituée par un liquide mixte, la variance du système devient égale à 2 et la pression est à la fois fonction de la température et de la composition de la phase condensée.

Dans le cas particulier où le diagramme de fusion B_1, B_2 est un diagramme simple à eutectique, le système est monovariant pour les températures inférieures à la température eutectique (deux phases condensées : B_1 solide et B_2 solide), et lorsqu'il est représenté par des points situés entre le liquidus et le solidus (deux phases condensées : B_1 solide ou B_2 solide, et liquide mixte). Il est bivariant lorsqu'il est représenté par un point situé au-dessus du liquidus (une phase condensée : liquide mixte).

II - PRESSIONS D'EQUILIBRE AUX TEMPERATURES INTERIEURES A LA TEMPERATURE EUTECTIQUE :

Considérons une réaction du type :



où Q_α est < 0 , les solides B_1 et B_2 n'étant pas miscibles.

La pression est liée à la constante d'équilibre, et dans le cas de l'équation (α) :

$$K = p \qquad (1)$$

Cette constante d'équilibre se détermine par la formule de BERTHELOT et de DONDER :

$$A = -RT \log K = Q + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_p T \quad (2)$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_p T$ étant la variation d'entropie.

Evaluons ces grandeurs :

- Nous savons que :

$$Q = Q_0 - \int_{298}^T \sum v_i C_i dT \quad (3)$$

Q_0 étant la chaleur de réaction standard et C_i la chaleur spécifique molaire du constituant B_i , les coefficients stoechiométriques v_i étant affectés du signe + ou du signe - selon que le constituant B_i figure dans le 2ème ou dans le 1er membre de l'équation (α).

- Nous savons également que :

$$\frac{\partial S}{\partial \xi} = \Delta S_0 + \int_{298}^T \sum \frac{v_i C_i}{T} dT \quad (4)$$

ΔS_0 étant la variation d'entropie standard de l'équation (α).

d'où :

$$RT \log K = Q_0 - \int_{298}^T \sum v_i C_i dT + \Delta S_0 T + T \int_{298}^T \sum \frac{v_i C_i}{T} dT \quad (5)$$

ce qui permet de tirer p :

$$\log p = \frac{Q_0}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \sum v_i C_i dT + \frac{1}{R} \int_{298}^T \sum \frac{v_i C_i}{T} dT \quad (6)$$

Connaissant donc les chaleurs de formation et les entropies standards des constituants du système, ainsi que les chaleurs spécifiques molaires, il est possible de calculer la pression d'équilibre du système à toute température inférieure à la température eutectique c'est à dire pour une réaction du type (α).

Remarquons que s'il se dégage v molécules de gaz G, l'équation (6) sera encore valable, son premier membre s'écrivant alors $v \log p$.

Application au système :



$$Q_0 = 62.900 - 117.200 = -48.000 \text{ calories}$$

Evaluons $\sum v_i C_i$:

$$\sum v_i C_i = 72,1 - 134,9 \cdot 10^{-3} T - 34,1 \cdot 10^5 T^{-2}$$

D'où, après l'équation (3) :

$$Q = -48200 - 72,1(T-298) + 67,45 \cdot 10^{-3}(T^2-298^2) - 34,1 \cdot 10^5(T^{-1}-298^{-1})$$

$$Q = -21061,1 - 72,1 T + 67,45 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{34,1 \cdot 10^5}{T} \quad (8)$$

Evaluons ΔS_0 :

$$\Delta S_0 = 21,4 + 73,53 - 32,3 = 62,63$$

et :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{pT} = 62,63 + 72,1 \int_{298}^T \frac{dT}{T} - 134,9 \cdot 10^{-3} \int_{298}^T dT - 34,1 \cdot 10^5 \int_{298}^T T^{-3} dT$$

$$= 62,63 + 72,1 \times 2,3(\log T - \log 298) - 134,9 \cdot 10^{-3}(T-298) + 17,05 \cdot 10^5(T^{-2}-298^{-2})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{pT} = -326,63 + 165,83 \log T - 134,9 \cdot 10^{-3}T + \frac{17,05}{T^2} \times 10^5 \quad (9)$$

Nous tirons de la relation (2) :

$$RT \log K = RT \log(p_{O_2})^{3/2}$$

$$= -21061,1 - 72,1 T + 67,45 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{34,1 \cdot 10^5}{T}$$

$$+ 165,83 T \log T - 326,63 T - 134,9 \cdot 10^{-3}T^2 + \frac{17,05 \cdot 10^5}{T}$$

soit :

$$RT \log K = RT \log(p_{O_2})^{3/2}$$

$$= -21061,1 - 398,73 T - 67,45 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{17,05 \cdot 10^5}{T}$$

$$+ 165,83 T \log T$$

$$\log p_{O_2} = -\frac{3072,4}{T} - 58,17 - 9,84 \cdot 10^{-3}T - \frac{2,49 \cdot 10^5}{T^2} + 24,19 \log T \quad (10)$$

Ce qui donne les valeurs des pressions d'équilibre calculées à partir de la formule (10) pour un certain nombre de températures, inférieures à la température eutectique du système ($t = 320^\circ \text{ C}$, $T = 593^\circ \text{ K}$).

Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau I :

TABLEAU I

T° K	400	450	500	550	593
p. en bar	$3,93 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
p. en torr	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	1,2

Application au système :



Par un calcul analogue au précédent on obtient :

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{6309}{T} + 11,416 - 0,88 \log T + 0,4 \cdot 10^{-3} T - 0,037 \cdot 10^{-6} T^2$$

relation qui permet de calculer les pressions d'équilibre pour un certain nombre de températures inférieures à la température eutectique du système ($t = 472^\circ\text{C}$; $T = 745^\circ\text{K}$).

Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau II :

TABLEAU II

T°K	650	683	697	703	711	724	740
p. bar	0,31	0,87	1,33	1,59	1,99	2,87	4,4
p. torr	236	661	1010	1200	1520	2180	3344

Application au système :



Par un calcul analogue, on obtient :

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{6444,46}{T} + 11,8497 + 0,0926 \cdot 10^{-3} T - 4376,4 T^{-2} - 0,9395 \log T$$

relation qui permet de calculer les pressions d'équilibre, pour un certain nombre de températures inférieures à la température eutectique du système ($t = 504^\circ\text{C}$; $T = 777^\circ\text{K}$).

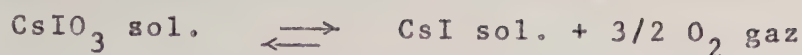
Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau III :

TABLEAU III

T° K	400	450	500	550	600
p bar	$2,01 \cdot 10^{-7}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$3,93 \cdot 10^{-3}$	$3,49 \cdot 10^{-2}$
p torr	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	3	26,5

650	700	750	777
$2,20 \cdot 10^{-4}$	1,06	4,15	3,03
167	807	3152	6105

Application au système :



Par un calcul analogue, on obtient :

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{6389,76}{T} + 13,5113 + 0,3049 \cdot 10^{-3}T - 4380 T^{-2} - 1,5638 \log T$$

relation qui permet de calculer les pressions d'équilibre pour un certain nombre de températures inférieures à la température eutectique du système ($t = 508^\circ\text{C}$; $T = 781^\circ\text{K}$).

Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau IV :

TABLEAU IV

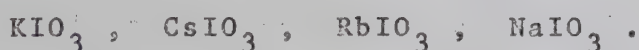
T° K	400	450	500	550	600
p bar	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
p torr	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	4,4	37

650	700	750	781
$2,9 \cdot 10^{-1}$	1,375	5,204	10,895
224	1045	3955	8280

Discussion :

Nous constatons que l'iodate de sodium est stable à l'air libre jusqu'à la température eutectique du système $\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$, alors que les iodates de potassium, de rubidium et de caesium se décomposent dans ces conditions à des températures nettement inférieures aux températures eutectiques des systèmes iodate - iodure correspondants. La pression d'équilibre de chacun de ces quatre systèmes croît constamment avec la température.

A température constante, la pression d'équilibre diffère suivant le système considéré ; aux températures inférieures à 320°C , nous pouvons classer les iodates alcalins en fonction de leur stabilité croissante, soit :



III - PRESSIONS D'EQUILIBRE AUX TEMPERATURES SUPERIEURES A LA TEMPERATURE EUTECTIQUE :

Lorsque le système est représenté par un point situé au-dessus du liquidus (une phase condensée, liquide mixte), il est bi-variant. Il réagit alors suivant l'équation stoechiométrique :



et la pression d'équilibre est donnée par la relation :

$$p = K \frac{a_1^{\nu_1}}{a_2^{\nu_2}}$$

K = Constante d'équilibre

a_1 = Activité de B_1 dans le liquide mixte

a_2 = Activité de B_2 dans le liquide mixte

soit :

$$\log p = \log K + \nu_1 \log a_1 - \nu_2 \log a_2 \quad (11)$$

Or :

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = - \frac{Q_\beta}{R T^2}$$

où Q_β est la chaleur de la réaction (β).

Nous la supposons constante pour l'intervalle de température étudiée, car il n'existe que très peu de données sur les chaleurs spécifiques des liquides.

Par intégration, nous obtenons :

$$\log K = \frac{Q_\beta}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right) (\beta) \quad (12)$$

où $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right) (\beta)$ est la variation d'entropie lors de la réaction (β).

Nous pouvons donc nous attendre à ce que la pression d'équilibre subisse des variations considérables et assez compliquées, entre la température d'eutexie du système et le liquidus ; intervalle de température où s'effectue le passage du système : B_1 solide, B_2 solide, gaz, au système B_1 liquide, B_2 liquide, gaz.

PRESSIONS D'EQUILIBRE DES SYSTEMES :

- B_1 sol. liquide mixte (B_1, B_2), G (p_1)

- B_2 sol. liquide mixte (B_1, B_2), G (p_2)

Les lois de variation en fonction de la température des pressions d'équilibre p_1 et p_2 peuvent être déduites de la relation (11).

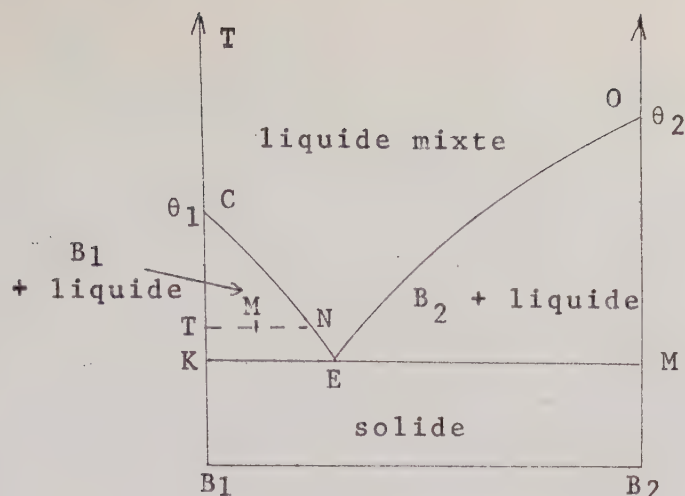


Figure 11

Considérons en effet un mélange M dont le point figuratif est situé dans la zone CEK (figure 11). La pression d'équilibre d'un tel système, sera la même que celle du système correspondant au point N situé sur le liquidus à la même température T puisqu'elle ne dépend que de la température. Donc pour déterminer les pressions d'équilibre de tous les mélanges dont les points figuratifs sont situés dans la zone CEK, il suffira de déterminer les pressions d'équilibre des mélanges dont les points figuratifs sont sur la branche EC du liquidus. Il en est de même pour la zone EDH.

1°) Etude du système B₁ solide - liquide mixte - G :

Le long de la courbe de dépôt du corps B₁, la pression d'équilibre p₁, satisfaisant à l'équation (11), on obtient :

$$\log p_1 = \log K + v_1 \log a_1 - v_2 \log a_2 \quad (13)$$

L'état standard choisi pour déterminer les activités étant le corps B₁ liquide pur et les chaleurs spécifiques des liquides étant négligées, log a₁ est connu dès que le sont la chaleur et la température absolue de fusion de B₁, puisque :

$$\log a_1 = - \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta_1} \right) \quad (14)$$

Or, la relation (13) se transforme en faisant intervenir les chaleurs de fusion L₁ et L₂ et les entropies de fusion $\frac{L_1}{\theta_1}$ et $\frac{L_2}{\theta_2}$ de B₁ et B₂, ce qui conduit à :

$$Q_\beta = Q_\alpha + v_1 L_1 - v_2 L_2$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} (\beta) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} (\alpha) + \frac{v_2 L_2}{\theta_2} - \frac{v_1 L_1}{\theta_1}$$

Elle s'écrit :

$$\log K = \frac{Q_\alpha + \nu_1 L_1 - \nu_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\alpha) + \frac{\nu_2 L_2}{R\theta_2} - \frac{\nu_1 L_1}{R\theta_1} \quad (15)$$

où Q_α est la chaleur de la réaction (α) , et $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\alpha)$, la variation d'entropie lors de la réaction (α) effectuée à la température eutectique.

Comme nous connaissons en général les chaleurs spécifiques des solides et des gaz, nous pouvons calculer :

$$Q_\alpha \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\alpha)$$

En tenant compte des relations (14) et (15), la réaction (13) s'écrit :

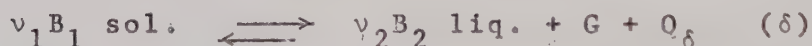
$$\log p_1 = \frac{Q_\alpha + \nu_1 L_1 - \nu_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\alpha) + \frac{\nu_2 L_2}{R\theta_2} - \frac{\nu_1 L_1}{R\theta_1} - \frac{\nu_1 L_1}{RT} + \frac{\nu_1 L_1}{R\theta_1} - \nu_2 \log a_2$$

soit :

$$\log p_1 = \frac{Q_\alpha - \nu_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\alpha) + \left(\frac{\nu_2 L_2}{\theta_2} \right) \right] - \nu_2 \log a_2 \quad (16)$$

Or :

$Q_\alpha - \nu_2 L_2$ est la chaleur Q_δ de la réaction (δ)



tandis que :

$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\alpha) + \frac{\nu_2 L_2}{\theta_2}$ est la variation d'entropie $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\delta)$ de cette même réaction.

Donc :

$$\boxed{\log p_1 = + \frac{Q_\delta}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\delta) - \nu_2 \log a_2} \quad (A)$$

$\log a_2$ peut se déterminer à partir de $\log a_1$ par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM, la constante d'intégration étant fixée par la valeur de $\log a_2$ et par suite de $\log \gamma_2$ à la concentration eutectique, valeur fournie par la relation :

$$\log a_2 = \log \gamma_2 + \log N_2 = - \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta_2} \right) \quad (17)$$

où L_2 et θ_2 sont la chaleur et la température absolue de fusion de B_2 , l'état standard choisi étant le corps B_2 liquide pur et les chaleurs spécifiques étant négligées.

2°) Etude du système B_2 solide - liquide mixte - G :

Les calculs sont, pour cette branche du liquidus, tout à fait parallèles aux précédents. On obtient donc, pour la pression d'équilibre p_2 le long de la courbe de dépôt du corps B_2 :

$$\log p_2 = \log K + v_1 \log a_1 - v_2 \log a_2 \quad (18)$$

$\log a_2$ est fourni par la relation (17).

D'autre part, la relation :

$$\log K = \frac{Q_\beta}{RT} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\beta)$$

s'écrit en faisant intervenir les chaleurs de fusion L_1 et L_2 et les entropies de fusion :

$$\frac{L_1}{\theta_1} \quad \text{et} \quad \frac{L_2}{\theta_2}$$

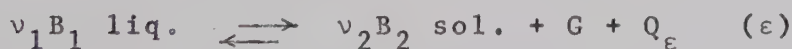
de B_1 et B_2 , suivant la relation (15) indiquée précédemment.

La relation (18) s'écrit alors, en tenant compte de la relation (17) :

$$\begin{aligned} \log p_2 = & + \frac{Q_\alpha}{RT} - \frac{v_2 L_2}{RT} + \frac{v_1 L_1}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\alpha) + \frac{v_2 L_2}{R\theta_2} - \frac{v_1 L_1}{R\theta_1} \\ & + v_1 \log a_1 + \frac{v_2 L_2}{RT} - \frac{v_2 L_2}{R\theta_2} \\ \text{soit :} \\ \log p_2 = & + \frac{Q_\alpha + v_1 L_1}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\alpha) - \frac{v_1 L_1}{\theta_1} \right] + v_1 \log a_1 \quad (19) \end{aligned}$$

Or :

$+ Q_\alpha + v_1 L_1$ est la chaleur $+ Q_\epsilon$ de la réaction (ϵ)



tandis que :

$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\alpha) - \frac{v_1 L_1}{\theta_1}$ est la variation d'entropie $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\epsilon)$ de cette même réaction (ϵ).

Donc :

$$\log p_2 = + \frac{Q_e}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\epsilon) + v_1 \log a_1 \quad (B)$$

Comme pour l'autre branche du liquidus, $\log a_1$ se détermine à partir de $\log a_2$, par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM la constante d'intégration étant fixée par la valeur de $\log a_1$ (et par suite de $\log \gamma_1$) à la concentration eutectique, valeur fournie par la relation (14).

Les équations (A) et (B) sont les relations cherchées. Nous remarquons que, s'il se forme v moles de gaz G, il suffira de remplacer dans les équations, $\log p_1$ et $\log p_2$ par $v \log p_1$ et $v \log p_2$.

VARIATIONS DES PRESSIONS D'EQUILIBRE p_1 ET p_2 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (1)

Nous allons maintenant examiner ce que l'on peut en déduire quant à l'évolution des pressions d'équilibre p_1 et p_2 en fonction de la température.

Pour cette étude, nous faisons l'hypothèse que les systèmes étudiés sont réguliers au sens de HILDEBRAND (2).

CAS DES SYSTEMES A DEVIATION POSITIVE DE LA LOI DE RAOULT :

Nous considérons d'abord les systèmes à déviation positive de la loi de RAOULT, systèmes formés avec absorption de chaleur. Si h_1^0 désigne l'enthalpie du corps B_1 pur, h_1 son enthalpie dans le mélange, cette propriété se traduit par la relation $h_1 - h_1^0 > 0$.

Nous examinerons ensuite le cas des systèmes à déviation négative.

a) Cas du système B_1 solide - liquide mixte - G :

Nous allons différencier l'équation (16) par rapport à la température, en supposant Q_α et $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}(\alpha)$ "constants" :

$$\frac{d \log p_1}{dT} = \frac{-Q_\alpha}{RT^2} + \frac{v_2 L_2}{RT^2} - v_2 \frac{d \log a_2}{dT} \quad (20)$$

Or :

$$\frac{d \log a_2}{dT} = \frac{h_2^\circ - h_2}{RT^2}$$

où $h_2^\circ - h_2$ représente la chaleur de mélange du corps B_1 .

L'équation (20) s'écrit donc :

$$\frac{d \log p_1}{dT} = \frac{-Q_\alpha + v_2 L_2}{RT^2} - v_2 \frac{h_2^\circ - h_2}{RT^2}$$

$Q_\alpha + v_2 L_2$ est toujours positif ; le système considéré étant à déviation positive de la loi de RAOULT, $h_2 - h_2^\circ > 0$, c'est à dire $h_2^\circ - h_2 < 0$.

Donc :

$$\frac{d \log p_1}{dT} > 0$$

En conséquence, la pression d'équilibre du système B_1 sol, liquide mixte, G, croît constamment lorsque la température s'élève et elle croît plus vite que si $\frac{d \log p_1}{dT}$ était réduit au seul terme en :

$$\frac{-Q_\alpha + v_2 L_2}{RT^2}$$

Lorsque T tend vers θ_1 , $\log p_1$ tend vers une valeur infinie (par suite de la limite infinie de $\log a_2$).

Nous retrouvons le même problème qui s'est posé à M. DODE⁽³⁾

dans le cas des solutions idéales et qui peut être traité de la même façon. Comme pour la plupart des formules de thermodynamique chimique, l'équation (15) n'est en réalité valable que si aucune des masses des corps mis en présence n'est infiniment petite ; si l'on ne peut dire à priori à partir de quelle valeur les relations de ce genre cessent d'être valables, ce que l'on sait du comportement général des solutions permet d'assurer que ces formules sont utilisables au moins jusqu'à des concentrations de l'ordre de 1/1000.

Pratiquement, la valeur de la pression d'équilibre au voisinage ^{du point} de fusion de B_1 , dépendra de la grandeur de la constante d'équilibre de la réaction de dissociation, si celle-ci a une valeur notable ; c'est à dire si le corps B_1 se dissocie nettement en dessous du point d'eutexie ; la tension de dissociation de ce corps à son point de fusion sera effectivement très élevée et pourra atteindre des milliers d'atmosphères. Si, au contraire, la constante d'équilibre est très faible, si faible même que, à l'état solide, aucune dissociation n'ait été mise en évidence, la tension de dissociation au point de fusion de B_1 ne saurait être très élevée en valeur absolue ; elle n'en sera pas moins extrêmement élevée par rapport à sa valeur en dessous du point d'eutexie et pourra devenir, de ce fait, appréciable.

C'est la raison pour laquelle, un grand nombre de corps se décomposent au moment où ils fondent. Nous retrouvons ici l'influence tout à fait générale qu'ont les phénomènes de miscibilité sur la stabilité des composés dissociables.

b) Cas du système B_2 solide - liquide mixte - G :

Différencions l'équation (19) par rapport à la température :

$$\frac{d \log p_2}{dT} = \frac{-Q_\alpha - v_1 L_1}{RT^2} + v_1 \frac{d \log a_1}{dT} \quad (21)$$

Or :

$$\frac{d \log a_1}{dT} = \frac{h_1^\circ - h_1}{RT^2}$$

L'équation (21) s'écrit :

$$\frac{d \log p_2}{dT} = \frac{-Q_\alpha - v_1 L_1}{RT^2} + v_1 \frac{h_1^\circ - h_1}{RT^2}$$

Le système considéré étant à déviation positive de la loi de RAOULT, $h_1 - h_1^\circ > 0$. Donc $h_1^\circ - h_1 < 0$.

Donc $\frac{d \log p_2}{dT}$ peut être négatif. Or, lorsque le système est composé du corps B_2 pur, il est bien évident que la pression d'équilibre est nulle ; par conséquent, au voisinage de $N_2 = 1$, ($N_1 = 0$), $\frac{d \log p_2}{dT}$ est toujours négatif.

Ceci entraîne qu'à partir d'une certaine concentration, l'inégalité :

$$-Q_\alpha - v_1 L_1 + v_1 h_1^\circ - v_1 h_1 < 0 \quad (22)$$

est vérifiée. Cette inégalité s'écrit encore :

$$v_1 (h_1 - h_1^\circ) > -Q_\alpha - v_1 L_1$$

soit :

$$h_1 - h_1^\circ > \frac{-Q_\alpha}{v_1} - L_1$$

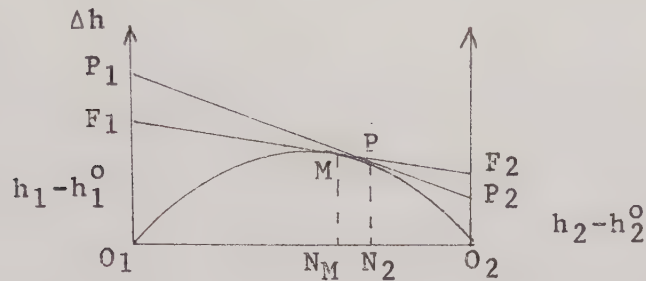


Figure 12

Représentons sur un graphique (figure 12) la variation de la chaleur de mélange Δh en fonction du titre N_2 . Les valeurs de $h_1 - h_1^\circ$ et $h_2 - h_2^\circ$ pour une concentration N_2 sont représentées par les segments O_1P_1 et O_2P_2 obtenus en menant au point P correspondant la tangente à la courbe.

Si O_1F_1 représente $\frac{-Q_\alpha}{v_1} - L_1$ l'inéquation précédente s'écrit $O_1P_1 > O_1F_1$.

Si $\frac{-Q_\alpha}{v_1} - L_1 < 0$, cette inégalité est toujours vérifiée.

Si $\frac{-Q_\alpha}{v_1} - L_1 > 0$, et n'est pas trop important (O_1F_1 pas trop grand), cette inégalité peut être vérifiée pour des titres N_2 qui peuvent être supérieurs à la concentration eutectique.

Au contraire :

si $\frac{-Q_\alpha}{v_1} - L_1$ est positif et important, l'inégalité $O_1P_1 > O_1F_1$ ne sera vérifiée que pour des valeurs de N_2 voisines de 1.

Dans le premier cas, la pression d'équilibre du système décroîtra constamment pour les températures supérieures à la température eutectique ; dans le second cas, elle commencera par croître, passera par un maximum, puis décroîtra.

Remarquons que l'inéquation (22) peut être modifiée.

En effet :

$$- Q_{\alpha} - v_1 L_1 = - Q_{\beta} - v_2 L_2$$

et $- Q_{\beta} = v_2 h_2^{\circ} - v_1 h_1^{\circ}$

Donc, nous pouvons écrire, en remplaçant $- Q_{\alpha}$ par sa valeur:

$$- Q_{\alpha} = v_1 L_1 + v_2 h_2^{\circ} - v_1 h_1^{\circ} - v_2 L_2$$

dans l'inéquation (21)

$$v_2 h_2^{\circ} - v_2 L_2 - v_1 h_1 < 0$$

soit :

$$v_1 h_1 > v_2 (h_2^{\circ} - L_2)$$

$h_2^{\circ} - L_2 = H_2^{\circ}$ est l'enthalpie standard du corps B_2 solide pur.

Donc, à partir d'une certaine concentration N_2 qui peut être nulle, on aura :

$$h_1 > \frac{v_2}{v_1} H_2^{\circ}$$

CAS DES SYSTEMES A DEVIATION NEGATIVE DE LA LOI DE RAOULT :

Considérons le système B_2 sol, liquide mixte, gaz G.

Nous avons vu que :

$$\frac{d \log p_2}{dT} = \frac{- Q_{\alpha} - v_1 L_1}{RT^2} + v_1 \frac{h_1^{\circ} - h_1}{RT^2}$$

et également que, pour les valeurs de N_2 voisines de 1, $\frac{d \log p_2}{dT}$ devrait être négatif. Ceci entraîne l'inégalité (22).

$$- Q_{\alpha} - v_1 L_1 + v_1 h_1^{\circ} - v_1 h_1 < 0$$

soit :

$$v_1 (h_1^{\circ} - h_1) > - Q_{\alpha} - v_1 L_1$$

Or $h_1^{\circ} - h_1$ est négatif. Deux cas peuvent se présenter :

- $- Q_{\alpha} - v_1 L_1$ est positif. L'inégalité (22) est impossible. Donc $\frac{d \log p_2}{dT}$ ne peut être négatif.
- $- Q_{\alpha} - v_1 L_1$ est négatif. Les chaleurs de fusion sont en général assez faibles par rapport aux chaleurs de réaction et le coefficient v_1 n'est en général pas très élevé. Nous pouvons donc penser que la valeur absolue de $- Q_{\alpha} - v_1 L_1$ est faible.

Or, sur le graphique de la figure 13, nous voyons que $h_1 - h_1^0$ est d'autant plus grand en valeur absolue que N_2 est plus près de 1. Donc l'inégalité (22) sera pratiquement impossible et par suite $\frac{d \log p}{dT} 2$ ne pourra être négatif.

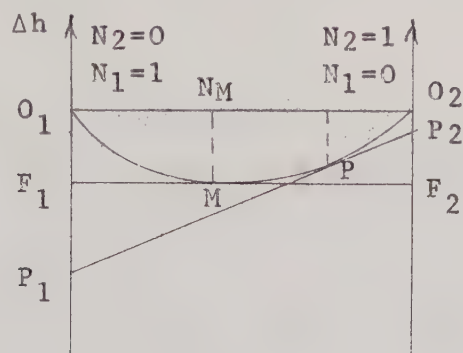


Figure 13

Nous pouvons donc conclure qu'à l'exception de quelques cas qui nous paraissent trop particuliers pour être probables, le système B_1, B_2 ne peut être à déviation négative de la loi de RAOULT, du moins pour les concentrations voisines de $N_2 = 1$. Or, G. BARTHEL (4) a montré que si un système binaire B_1, B_2 est à déviation positive pour des titres N_2 voisins de 1, il est également à déviation positive pour les titres N_1 voisins de 1. Donc les systèmes B_1, B_2 que nous étudions sont à déviation positive pour les titres N_1 voisins de 1 et N_2 voisins de 1.

CONCLUSION :

Nous voyons donc que la théorie permet de préciser la façon dont s'effectue le passage du système monovariant (B_1 sol, B_2 sol, G) pour lequel la pression d'équilibre croît constamment avec la température, quelle que soit sa composition, au système bivariant (B_1 liq, B_2 liq, G) pour lequel au contraire, la pression d'équilibre, à température constante, varie dans de larges limites lorsque la composition passe du corps B_1 pur au corps B_2 pur.

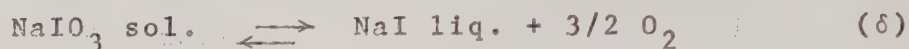
Ce passage s'effectue progressivement par l'intermédiaire de deux systèmes monovariants pour lesquels les lois de variation de la pression d'équilibre sont très différentes des lois habituelles : pour l'un d'eux, la pression d'équilibre croît rapidement ; pour l'autre, elle diminue lorsque la température s'élève, ou bien croît, puis diminue.

CALCUL DES PRESSIONS D'EQUILIBRE DES SYSTEMES

IODATE-IODURE AU DESSUS DU POINT D'EUTEXIE

1°) Etude du système NaIO_3 solide, liquide mixte, O_2 :

Le système réagit suivant l'équation :



La pression d'équilibre est fournie par la relation (6) ou la relation (A)

$$\frac{3}{2} \log p_{\text{O}_2} = \frac{Q_\alpha - v_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p,T}^{(\alpha)} + \frac{v_2 L_2}{\theta_2} \right] - v_2 \log a_2$$

Les valeurs de Q_α et de $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p,T}^{(\alpha)}$ sont fournies par les relations (8) et (9) relatives à la réaction de dissociation à l'état solide, appliquée à la température eutectique soit 593°K.

Nous trouvons :

$$Q_\alpha = - 45.850 \text{ calories}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p,T}^{(\alpha)} = + 58,05 \text{ u.e.}$$

D'autre part, $L_2 = 6.000 \text{ calories}$. D'où :

$$\frac{3}{2} \log p_{\text{O}_2} = \frac{- 51850}{RT} + \frac{64,5}{R} - \log a_{2(T)} \quad (23)$$

$$\frac{3}{2} \log p_{\text{O}_2} = - \frac{11346}{T} + 14,1138 - \log \gamma_{2(T)} - \log N_{2(T)} \quad (24)$$

où $\log \gamma_2$ est une fonction de T et de N_2 .

Détermination de γ_2 :

Nous allons calculer $\log \gamma_2$ à partir de $\log \gamma_1$, en utilisant la relation de GIBBS-DUHEM, sur l'intervalle de concentration N_2 , (eutectique), 0.

a) Détermination des coefficients γ_1 le long du liquidus de NaIO_3

La chaleur de fusion de NaIO_3 étant de 5.900 calories et sa température de fusion , 695 ° K, l'activité de NaIO_3 le long de la courbe de fusion est donnée par la relation :

$$\log a_1 = - \frac{5900}{4,57} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{695} \right)$$

$$\log a_1 = + 1,8576 - \frac{1291}{T}$$

Les résultats des calculs sont indiqués dans le tableau V :

TABLEAU V

t	T	1,8576	$\frac{1291}{T}$	$\log a_1$	a_1	N_1	γ_1
320	593	1,8576	2,1771	- 0,3195	0,4792	0,6	0,7987
357	630	1,8576	2,0492	- 0,1916	0,6433	0,67	0,9601
377	650	1,8576	1,9862	- 0,1286	0,7437	0,728	1,0216
397	670	1,8576	1,9269	- 0,0693	0,8525	0,804	1,0603
417	690	1,8576	1,8710	- 0,0134	0,9696	0,915	1,0597

Nous avons obtenu les valeurs de $\log \gamma_1$ le long de la courbe de dépôt de NaIO_3 . Or, la relation de GIBBS-DUHEM exige que les valeurs de $\log \gamma_1$ soient connues à une même température pour l'intervalle de concentration considéré. Nous allons donc calculer la valeur de ces coefficients d'activité à une seule température et nous avons choisi 593°K, température de l'eutectique pour simplifier au maximum les calculs. Nous supposons le système régulier, au sens de HILDEBRAND, c'est à dire que nous appliquons la relation $T \log \gamma = \text{Cte}$.

Les résultats des calculs figurent dans le tableau VI :

TABLEAU VI

T	$\log \gamma_1 (T)$	T/593	$\log \gamma_1 (593)$
593	$\bar{1},90238 - 0,09762$	1	- 0,09762
630	$\bar{1},98232 - 0,01768$	1,0624	- 0,01878
650	0,00928 + 0,00928	1,0961	+ 0,01017
670	0,02543 + 0,02543	1,1298	+ 0,02873
690	0,02519 + 0,02519	1,1636	+ 0,02931

Fig. 14

Système

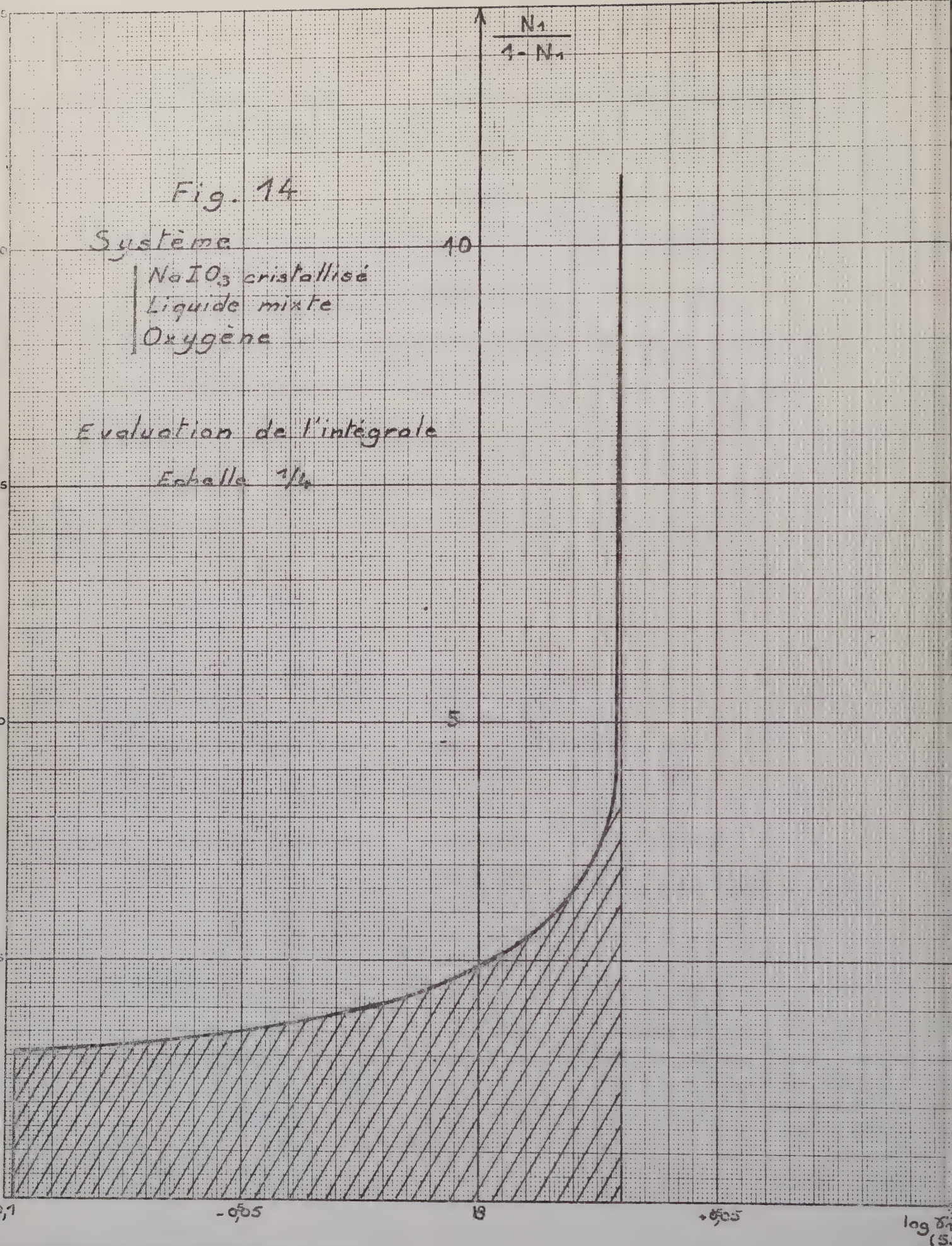
NaIO_3 cristallisé

Liquide mixte

Oxygène

Évaluation de l'intégrale

Echelle $1/4$



b) Calcul de γ_2 pour les concentrations N_2 telles que :

$$0 < N_2 < N_2 \text{ (eutectique)} = 0,40$$

La relation de GIBBS-DUHEM s'écrit :

$$\log \gamma_2 = \log \gamma'_2 - \int_{N'_1}^{N_1} \frac{N_1}{1 - N_1} d \log \gamma_1$$

Nous prenons comme limite inférieure de l'intégrale la concentration de l'eutectique en NaIO_3 , soit $N'_1 = 0,60$. La valeur correspondante de $\log \gamma'_2$ est fournie par la relation:

$$\log a'_2 = \log \gamma'_2 + \log N'_2 = - \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta_2} \right)$$

en remplaçant N'_2 , L_2 , T et θ_2 par leurs valeurs respectives

$$N'_2 = 0,40 \quad L_2 = 6000 \text{ cal} \quad T = 593^\circ\text{K} \quad \theta_2 = 926^\circ\text{K}$$

soit :

$$\log \gamma'_2 = - 0,3983$$

d'où :

$$\log \gamma_2 = - 0,3983 - \int_{0,60}^{N_1} \frac{N_1}{1 - N_1} d \log \gamma_1$$

Evaluation de l'intégrale :

Nous utilisons la méthode graphique. Nous portons $\frac{N_1}{1 - N_1}$ en fonction de $\log \gamma_1$. Les coordonnées des points correspondant à la courbe figurent dans le tableau VII :

TABLEAU VII

T	N_1	$\frac{N_1}{1 - N_1}$	$\log \gamma_1$ (593)
593	0,60	1,50	- 0,09762
630	0,67	2,03	- 0,01878
650	0,728	2,68	+ 0,01017
670	0,804	4,10	+ 0,02873
690	0,915	10,76	+ 0,02931

La courbe est représentée à la figure 14.

Il suffit de mesurer la surface entre $\log \gamma_1 = -0,09762$ et $\log \gamma_1$ correspondant à la concentration considérée. La surface étant située du côté des ordonnées positives et étant balayée dans le sens croissant des abscisses, l'aire est positive (donc l'intégrale est positive).

Les valeurs de l'intégrale ainsi que les valeurs correspondantes de $\log \gamma_2$ sont indiquées dans le tableau VIII :

TABLEAU VIII

T	N_1	Intégrale	$\log \gamma'_2$	$\log \gamma_2 (593)$
593	0,60	0	- 0,3983	- 0,3983
630	0,67	0,1378	- 0,3983	- 0,5361
650	0,728	0,2076	- 0,3983	- 0,6059
670	0,804	0,2613	- 0,3983	- 0,6596
690	0,940	0,2638	- 0,3983	- 0,6621

Calcul de $\log \gamma_2$ le long du liquidus de NaIO_3 :

Nous avons obtenu les valeurs de $\log \gamma_2$ à 593°K. Nous allons les calculer aux températures de cristallisation correspondantes en utilisant la relation : $T \log \gamma = \text{Cte.}$

TABLEAU IX

T	$\log \gamma_2 (593)$	593/T	$\log \gamma_2 (T)$
593	- 0,3983	1	- 0,3983
630	- 0,5361	0,9413	- 0,5056
650	- 0,6059	0,9123	- 0,5528
670	- 0,6596	0,8851	- 0,5838
690	- 0,6621	0,8594	- 0,5690

Calcul des pressions d'équilibre du système NaIO_3 solide, liquide mixte, oxygène :

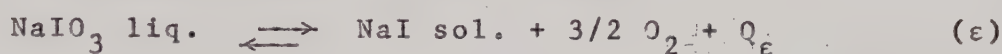
Nous appliquons la relation (24) ; les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau X :

TABLEAU X

T	14,1138	$-\frac{11,346}{T}$	$-\log \gamma_2$	N_2	$-\log N_2$	$\frac{3}{2}\log p_1$	$\log p_1$	p_1 bar	p_1 torr
593	14,1138	-19,1332	+0,3983	0,40	+0,3979	-4,2232	-2,8155	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,2
630	14,1138	-18,0095	+0,5056	0,33	+0,4815	-2,9086	-1,9391	$1,2 \cdot 10^{-2}$	8,7
650	14,1138	-17,4554	+0,5528	0,272	+0,5654	-2,2234	-1,4823	$3,3 \cdot 10^{-2}$	25
670	14,1138	-16,9343	+0,5838	0,196	+0,7077	-1,5290	-1,0193	$9,6 \cdot 10^{-2}$	72,7
690	14,1138	-16,4435	+0,5690	0,085	+1,0706	-0,6901	-0,4601	$3,5 \cdot 10^{-1}$	263,5

2°) Etude du système NaI solide - liquide mixte - O_2 :

Le système réagit suivant l'équation :



avec $Q_\epsilon = Q_\alpha + v_1 L_1$.

La pression d'équilibre du système est fournie par la relation (19) ou l'équation (B).

$$\frac{3}{2} \log p_{\text{O}_2} = \frac{Q_\alpha + v_1 L_1}{RT} + \frac{1}{R} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{(\alpha)} - \frac{v_1 L_1}{\theta_1} \right)_{p,T} + v_1 \log a_1(T)$$

Or, nous avons trouvé qu'à la température eutectique :

$$Q_\alpha = -45850 \text{ calories} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{(\alpha)} = 58,1 \text{ u.e.}$$

$$L_1 = 5900 \text{ calories} \quad \frac{L_1}{\theta_1} = 8,48 \text{ u.e.}$$

d'où :

$$\frac{3}{2} \log p_{\text{O}_2} = -\frac{39950}{RT} + \frac{49,62}{R} + v_1 \log \gamma_1(T) + v_1 \log N_1(T) \quad (25)$$

$$\frac{3}{2} \log p_{\text{O}_2} = -\frac{8741,79}{T} + 10,8577 + v_1 \log \gamma_1(T) + v_1 \log N_1(T) \quad (26)$$

Détermination de γ_1 :

Nous allons calculer $\log \gamma_1$ à partir de $\log \gamma_2$, en utilisant la relation de GIBBS-DUHEM sur l'intervalle de concentration N_1 eutectique, 0.

a) Détermination des coefficients d'activité γ_2 de NaI le long du liquidus de NaI :

La chaleur de fusion de NaI étant de 6000 calories, et sa température absolue de fusion étant de 926°K, l'activité de NaI liquide le long de la courbe de fusion est donnée par la relation :

$$\log a_2 = - \frac{6000}{4,57} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{926} \right)$$

$$\text{soit : } \log a_2 = 1,4178 - \frac{1312,9}{T}$$

Les résultats des calculs figurent dans le tableau XI :

TABLEAU XI

t	T	1,4178	$\frac{1312,9}{T}$	$\log a_2$	a_2	N_2	γ_2 (T)
320	593	1,4178	2,2140	- 0,7962	0,1599	0,400	0,3998
357	630	1,4178	2,0840	- 0,6662	0,2157	0,436	0,4947
377	650	1,4178	2,0198	- 0,6020	0,2500	0,460	0,5435
397	670	1,4178	1,9596	- 0,5418	0,2872	0,487	0,5897
417	690	1,4178	1,9028	- 0,4850	0,3274	0,514	0,6370
437	710	1,4178	1,8492	- 0,4314	0,3703	0,542	0,6832
457	730	1,4178	1,7985	- 0,3807	0,4162	0,570	0,7302
477	750	1,4178	1,7505	- 0,3327	0,4648	0,600	0,7747
497	770	1,4178	1,7051	- 0,2873	0,5161	0,634	0,8140
517	790	1,4178	1,6619	- 0,2441	0,5700	0,670	0,8507
537	810	1,4178	1,6209	- 0,2031	0,6265	0,710	0,8824
557	830	1,4178	1,5818	- 0,1640	0,6855	0,749	0,9152
577	850	1,4178	1,5446	- 0,1268	0,7468	0,792	0,9429
597	870	1,4178	1,5091	- 0,0913	0,8104	0,839	0,9659
617	890	1,4178	1,4752	- 0,0574	0,8762	0,889	0,9856
637	910	1,4178	1,4427	- 0,0249	0,9443	0,944	1,0003
647	920	1,4178	1,4271	- 0,0093	0,9788	0,976	1,0029

Nous allons calculer les valeurs de ces coefficients d'activité à 593°K en supposant le système régulier, c'est à dire en appliquant la relation $T \log \gamma = \text{Cte}$.

Les résultats figurent au tableau XII :

TABLEAU XII

T	γ_2 (T)	$\log \gamma_2$ (T)	$\frac{T}{593}$	$\log \gamma_2$ (593)
593	0,3998	- 0,3982	1	- 0,3982
630	0,4947	- 0,3057	1,0624	- 0,3247
650	0,5435	- 0,2648	1,0961	- 0,2903
670	0,5897	- 0,2294	1,1298	- 0,2591
690	0,6370	- 0,1959	1,1636	- 0,2279
710	0,6832	- 0,1655	1,1973	- 0,1981
730	0,7302	- 0,1366	1,2310	- 0,1681
750	0,7747	- 0,1109	1,2648	- 0,1402
770	0,8140	- 0,0894	1,2985	- 0,1161
790	0,8507	- 0,0702	1,3322	- 0,0935
810	0,8824	- 0,0543	1,3659	- 0,0742
830	0,9152	- 0,0385	1,3997	- 0,0539
850	0,9429	- 0,0255	1,4334	- 0,0366
870	0,9659	- 0,0151	1,4671	- 0,0221
890	0,9856	- 0,0063	1,5008	- 0,0095
910	1,0003	+ 0,0001	1,5346	+ 0,0002
920	1,0029	+ 0,0013	1,5514	+ 0,0020

b) Calcul de γ_1 pour les concentrations N_1 telles que $0 \leq N_1 < N_1\text{-eutectique} = 0,6$:

La relation de GIBBS-DUHEM s'écrit :

$$\log \gamma_1 = \log \gamma'_1 - \int_{N'_2}^{N_2} \frac{N_2}{1 - N_2} d \log \gamma_2$$

Nous prendrons comme limite inférieure de l'intégrale la concentration de l'eutectique en NaI, soit $N'_2 = 0,400$. La valeur correspondante de $\log \gamma'_1$ est fournie par la relation:

$$\log a'_1 = \log \gamma'_1 + \log N'_1 = - \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta_1} \right)$$

en remplaçant N'_1 , L_1 , T et θ_1 par leurs valeurs respectives

$$N'_1 = 0,600 \quad L_1 = 5900 \quad T = 593^\circ\text{K} \quad \theta_1 = 695^\circ\text{K}$$

$$\text{soit : } \log \gamma'_1 = -0,0977$$

$$\text{d'où : } \log \gamma_1 = -0,0977 - \int_{N'_2}^{N_2} \frac{N_2}{1 - N_2} d \log \gamma_2$$

Evaluation de l'intégrale :

Nous utilisons la méthode graphique.

Nous portons $\frac{N_2}{1 - N_2}$ en fonction de $\log \gamma_2$.

Les coordonnées des points de la courbe figurent dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

T	N_2	$\frac{N_2}{1 - N_2}$	$\log \gamma_2$ (593)
593	0,400	0,6667	- 0,3982
630	0,436	0,7731	- 0,3247
650	0,460	0,8519	- 0,2903
670	0,487	0,9493	- 0,2591
690	0,514	1,0576	- 0,2279
710	0,542	1,1834	- 0,1981
730	0,570	1,3256	- 0,1681
750	0,600	1,5000	- 0,1402
770	0,634	1,7322	- 0,1161
790	0,670	2,0303	- 0,0935
810	0,710	2,4483	- 0,0742
830	0,749	2,9841	- 0,0530
850	0,792	3,8077	- 0,0366
870	0,839	5,2112	- 0,0221
890	0,889	8,0090	- 0,0095
910	0,944	16,8571	+ 0,0002
920	0,976	40,6667	+ 0,0020

La courbe est représentée par la figure 15.

Fig. 15

Système

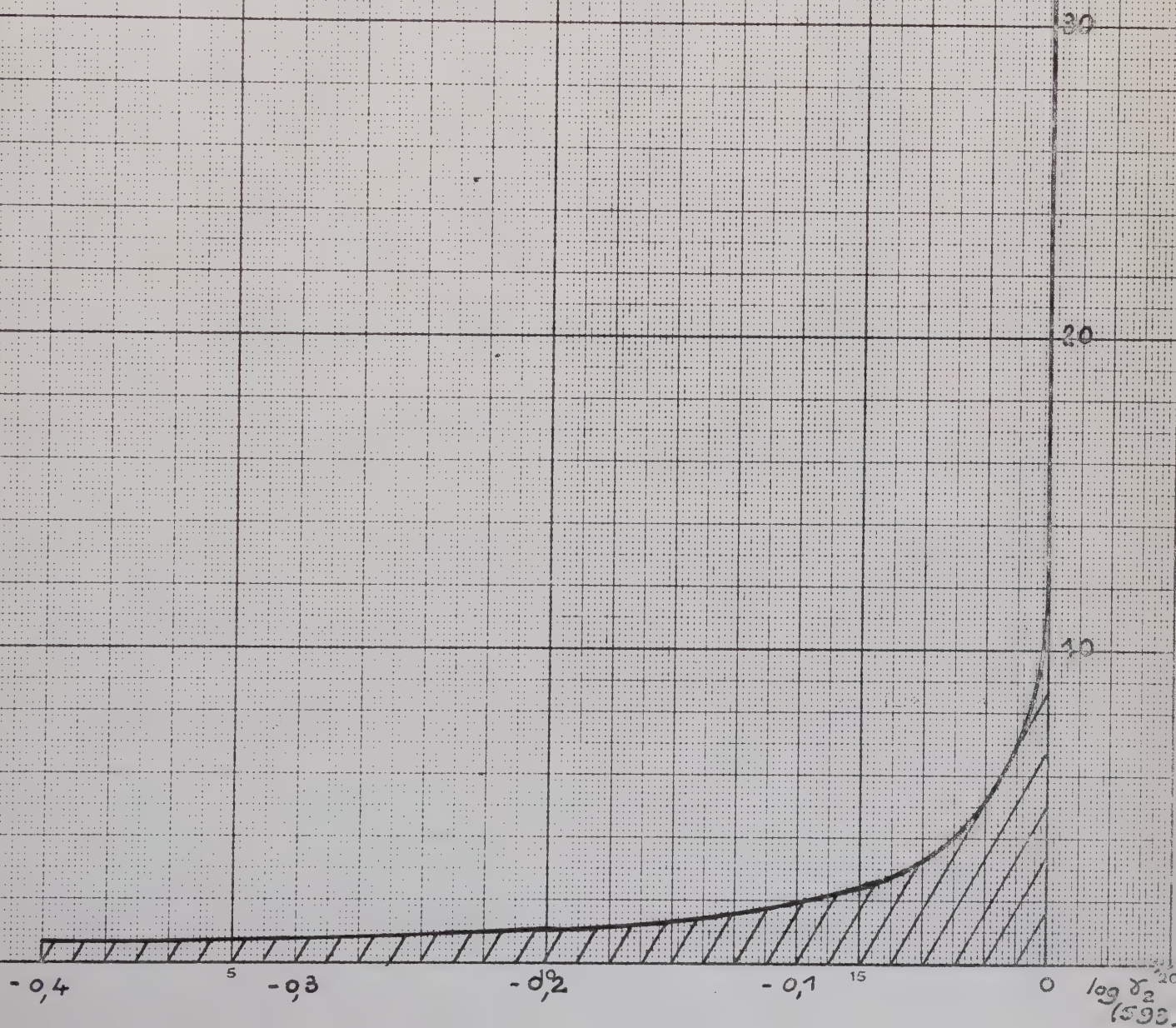
NaI cristallisé

Liquide mixte

Oxygène

Évaluation de l'intégrale

Echelle 1/4



La surface étant située du côté des ordonnées positives et étant balayée dans le sens croissant des abscisses, l'aire est positive (et par suite, la valeur de l'intégrale est positive).

Les valeurs de l'intégrale, ainsi que les valeurs correspondantes de $\log \gamma_1$ sont indiquées dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

T	N_1	$\log \gamma'_1$	intégrale	$\log \gamma_1$ (593)
593	0,600	- 0,0976	0	- 0,0976
630	0,564	- 0,0976	0,0529	- 0,1506
650	0,540	- 0,0976	0,0808	- 0,1784
670	0,513	- 0,0976	0,1089	- 0,2065
690	0,486	- 0,0976	0,1402	- 0,2378
710	0,458	- 0,0976	0,1736	- 0,2712
730	0,430	- 0,0976	0,2112	- 0,3088
750	0,400	- 0,0976	0,2506	- 0,3482
770	0,366	- 0,0976	0,2898	- 0,3874
790	0,330	- 0,0976	0,3323	- 0,4299
810	0,290	- 0,0976	0,3755	- 0,4731
830	0,251	- 0,0976	0,4306	- 0,5282
850	0,208	- 0,0976	0,4868	- 0,5844
870	0,161	- 0,0976	0,5523	- 0,6499
890	0,111	- 0,0976	0,6303	- 0,7279
910	0,056	- 0,0976	0,7503	- 0,8479
920	0,024	- 0,0976	0,7503	- 0,8479

Calcul de $\log \gamma_1$ le long du liquidus de NaI :

Nous avons obtenu les valeurs de $\log \gamma_1$ à 593°K. Nous allons les calculer aux températures de cristallisation correspondantes en utilisant la relation $T \log \gamma = \text{Cte.}$

Les résultats de ces calculs figurent dans le tableau XV.

TABLEAU XV

T	$\log \gamma_1 (593)$	$\frac{593}{T}$	$\log \gamma_1 (T)$
593	- 0,0976	1	- 0,0976
630	- 0,1506	0,94127	- 0,1418
650	- 0,1784	0,91231	- 0,1628
670	- 0,2065	0,88507	- 0,1828
690	- 0,2378	0,85942	- 0,2044
710	- 0,2712	0,83521	- 0,2265
730	- 0,3088	0,81233	- 0,2508
750	- 0,3482	0,79067	- 0,2753
770	- 0,3874	0,77013	- 0,2983
790	- 0,4299	0,75063	- 0,3227
810	- 0,4731	0,73210	- 0,3464
830	- 0,5282	0,71446	- 0,3774
850	- 0,5844	0,69765	- 0,4077
870	- 0,6499	0,68161	- 0,4430
890	- 0,7279	0,66629	- 0,4850
910	- 0,8479	0,65165	- 0,5525
920	- 0,8479	0,64457	- 0,5465

Calcul des pressions d'équilibre du système NaI solide - liquide mixte - O₂ :

Nous allons appliquer la relation (26).

Les calculs figurent dans le tableau XVI :

TABLEAU XVI

T	10,8577	$\frac{7841,79}{T}$	$\log \gamma_1$	N_1	$\log N_1$	$\frac{3}{2} \log p_{O_2}$	$\log p_{O_2}$	p_{O_2} bar	τ_{O_2}
593	10,8577	-14,7416	-0,0976	0,600	-0,2219	-4,2034	-2,8023	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,2
630	10,8577	-13,8759	-0,1418	0,564	-0,2487	-3,4087	-2,2725	$5,3 \cdot 10^{-3}$	4,1
650	10,8577	-13,4489	-0,1628	0,540	-0,2676	-3,0216	-2,0144	$9,7 \cdot 10^{-3}$	7,4
670	10,8577	-13,0474	-0,1828	0,513	-0,2899	-2,6624	-1,7749	$1,7 \cdot 10^{-2}$	12,8
690	10,8577	-12,6693	-0,2044	0,486	-0,3134	-2,3294	-1,5529	$2,8 \cdot 10^{-2}$	21,3
710	10,8577	-12,3124	-0,2265	0,458	-0,3391	-2,0203	-1,3469	$4,5 \cdot 10^{-2}$	34,2
730	10,8577	-11,9551	-0,2508	0,430	-0,3665	-1,7147	-1,1431	$7,2 \cdot 10^{-2}$	54,7
750	10,8577	-11,6557	-0,2753	0,400	-0,3979	-1,4712	-0,9808	$1,0 \cdot 10^{-1}$	79,4
770	10,8577	-11,3530	-0,2983	0,366	-0,4365	-1,2301	-0,8201	$1,5 \cdot 10^{-1}$	115
790	10,8577	-11,0656	-0,3227	0,330	-0,4815	-1,0121	-0,6747	$2,1 \cdot 10^{-1}$	161
810	10,8577	-10,7923	-0,3464	0,290	-0,5376	-0,8186	-0,5457	$2,8 \cdot 10^{-1}$	216
830	10,8577	-10,5323	-0,3774	0,251	-0,6003	-0,6523	-0,4349	$3,7 \cdot 10^{-1}$	279
850	10,8577	-10,2845	-0,4077	0,208	-0,6819	-0,5164	-0,3443	$4,5 \cdot 10^{-1}$	344
870	10,8577	-10,0480	-0,4430	0,161	-0,7932	-0,4265	-0,2843	$5,2 \cdot 10^{-1}$	395
890	10,8577	- 9,8222	-0,4850	0,111	-0,9547	-0,4042	-0,2695	$5,4 \cdot 10^{-1}$	409
910	10,8577	- 9,6064	-0,5525	0,056	-1,2518	-0,5530	-0,3687	$4,3 \cdot 10^{-1}$	325
920	10,8577	- 9,5019	-0,5465	0,024	-1,6198	-0,8105	-0,5403	$2,9 \cdot 10^{-1}$	219

3°) Etude du système KIO_3 solide - liquide mixte - O_2 :

Le système réagit suivant l'équation :



La pression d'équilibre est fournie par la relation :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = \frac{Q_\alpha - v_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha + \frac{v_2 L_2}{\theta_2} \right) - v_2 \log a_2 (T)$$

avec : $Q_\alpha = - 42609$ calories $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha = 62$ u.e.

D'autre part :

$$L_2 = 6900 \text{ calories} \quad \frac{L_2}{\theta_2} = 7,24 \text{ u.e.}$$

ce qui donne :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = - \frac{10833,48}{T} + 15,1510 - \log \gamma_2 (T) - \log N_2 (T)$$

A partir du diagramme de fusion du système KIO_3 - KI , établi par J. BOUSQUET et M. DODE (5), et par un calcul semblable au précédent, nous pouvons obtenir $\log \gamma_2 (T)$ et $\log N_2 (T)$ à différentes températures comprises entre la température eutectique du système et la température de fusion de l'iodate pur.

Les résultats figurent dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

T	15,1510	$\frac{10833,48}{T}$	N_2	$-\log N_2$	$-\log \gamma_2$	$\frac{3}{2} \log p_{O_2}$	$\log p_{O_2}$	p_{O_2} bar	p_{O_2} torr
745	15,1510	14,5416	0,40	0,3979	0,0444	1,0517	0,7011	5,0245	3.819
763	15,1510	14,1985	0,36	0,4437	0,0295	1,4257	0,9505	8,923	6.781
783	15,1510	13,8359	0,30	0,5229	0,0264	1,8644	1,2429	17,495	13.296
803	15,1510	13,4913	0,225	0,6478	0,0430	2,3505	1,5670	36,900	28.044
813	15,1510	13,3253	0,175	0,7570	0,0782	2,6609	1,7739	59,415	45.155
818	15,1510	13,2439	0,14	0,8539	0,1265	2,8875	1,9250	84,14	63.946
823	15,1510	13,1634	0,09	1,0458	0,2462	3,2796	2,1864	152,20	115.672

4°) Etude du système KI solide - liquide mixte - O_2 :

Le système réagit suivant l'équation :



La pression d'équilibre est fournie par la relation :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = \frac{Q_\alpha + v_1 L_1}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha - \frac{v_1 L_1}{\theta_1} \right] + v_1 \log a_1 (T)$$

avec :

$$\begin{aligned} Q_\alpha &= - 42609 \text{ calories} & \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha &= 62 \text{ u.e.} \\ L_1 &= 5275 \text{ calories} & \frac{L_1}{\theta_1} &= 6,33 \text{ u.e.} \end{aligned}$$

ce qui entraîne :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = - \frac{8169,36}{T} + 12,1816 + v_1 \log \gamma_1 (T) + v_1 \log N_1 (T)$$

Comme précédemment, nous pouvons obtenir $\log \gamma_1 (T)$ et $\log N_1 (T)$ pour différentes températures comprises entre la température eutectique du système, et la température de fusion de l'iodure pur.

Les résultats figurent dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

T	12,1816	$\frac{8169,36}{T}$	N_1	$-\log N_1$	$\log \gamma_1$	$\frac{3}{2} \log p_{O_2}$	$\log p_{O_2}$	p_{O_2} bar	p_{O_2} torr
745	12,1816	10,9656	0,600	0,2219	0,0532	1,0523	0,7015	5,029	3.822
763	12,1816	10,7068	0,567	0,2464	0,0480	1,2764	0,8509	7,094	5.391
783	12,1816	10,4334	0,530	0,2757	0,0352	1,5077	1,0051	10,12	7.691
803	12,1816	10,1735	0,490	0,3098	0,0261	1,7244	1,1496	14,11	10.724
823	12,1816	9,9263	0,440	0,3566	0,0155	1,9142	1,2761	18,885	14.353
843	12,1816	9,6908	0,385	0,4145	0,0111	2,0374	1,3916	24,64	18.726
863	12,1816	9,4662	0,330	0,4815	0,0028	2,2367	1,4911	30,98	23.545
883	12,1816	9,2518	0,265	0,5768	0,0035	2,3565	1,5710	37,24	28.302
903	12,1816	9,0469	0,195	0,7100	0,0083	2,4330	1,6220	41,88	31.829
923	12,1816	8,8509	0,120	0,9208	0,0211	2,4310	1,6207	41,755	31.734
943	12,1816	8,6632	0,040	1,3979	0,0607	2,1812	1,4541	23,45	21.622
948	12,1816	8,6175	0,020	1,6990	0,0780	1,9431	1,2954	19,74	15.002

5°) Etude du système $RbIO_3$ solide - liquide mixte - O_2 :

Le système réagit suivant l'équation :



La pression d'équilibre est fournie par la relation :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = \frac{Q_\alpha - v_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha + \frac{v_2 L_2}{\theta_2} \right) - v_2 \log a_{2(T)}$$

avec :

$$\begin{aligned} Q_\alpha &= - 42461,3 \text{ calories} & \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha &= 60,87 \text{ u.e.} \\ L_2 &= 5900 \text{ calories} & \frac{L_2}{\theta_2} &= 6,43 \text{ u.e.} \end{aligned}$$

ce qui donne :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = - \frac{10582,3}{T} + 14,7265 - \log \gamma_{2(T)} - \log N_{2(T)}$$

A partir du diagramme de fusion du système $RbIO_3$ - RbI , nous pouvons calculer comme précédemment $\log \gamma_{2(T)}$ et $\log N_{2(T)}$ pour différentes températures comprises entre la température eutectique du système, et la température de fusion de l'iodate pur.

Les résultats figurent dans le tableau XIX :

TABLEAU XIX

T	14,7265	$\frac{10582,3}{T}$	N ₂	-log N ₂	-log γ ₂	$\frac{3}{2} \log p_{O_2}$	log p _{O₂}	p _{O₂} bar	p _{O₂} torr
777	14,7265	13,6194	0,600	0,2219	0,0318	1,3608	0,9072	8,076	6.138
780	14,7265	13,5671	0,575	0,2403	0,0156	1,4153	0,9435	8,780	6.673
790	14,7265	13,3953	0,4775	0,3210	-0,0519	1,6003	1,0669	11,67	8.869
800	14,7265	13,2279	0,325	0,4881	-0,2191	1,7676	1,1784	15,08	11.461
810	14,7265	13,0646	0,185	0,7328	-0,4273	1,9674	1,3116	20,49	15.572
820	14,7265	12,9052	0,120	0,9209	-0,5673	2,1749	1,4499	28,18	21.417
830	14,7265	12,7498	0,075	1,1249	-0,7116	2,3900	1,5933	39,20	29.792
840	14,7265	12,5930	0,045	1,3468	-0,7901	2,6852	1,7901	61,67	46.869
850	14,7265	12,4498	0,020	1,6990	-0,9467	3,0290	2,0193	104,55	79.460

6°) Etude du système RbI solide - liquide mixte - O₂ :

Le système réagit suivant l'équation :



La pression d'équilibre est fournie par la relation :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = \frac{Q_\alpha + v_1 L_1}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha - \frac{v_1 L_1}{\theta_1} \right] + v_1 \log a_1(T)$$

avec :

$$Q_\alpha = - 42461,3 \text{ calories}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha = 60,87 \text{ u.e.}$$

$$L_1 = 2100 \text{ calories}$$

$$\frac{L_1}{\theta_1} = 2,43 \text{ u.e.}$$

ce qui donne :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = - \frac{8831,79}{T} + 12,7870 + \log \gamma_1(T) + \log N_1(T)$$

Nous calculons comme précédemment $\log \gamma_1(T)$ et $\log N_1(T)$ pour les différentes températures comprises entre la température eutectique du système et la température de fusion de l'iodure pur.

Les résultats figurent dans le tableau XX.

TABLEAU XX

T	12,787	$\frac{8831,79}{T}$	N_1	$-\log N_1$	$\log \gamma_1$	$\frac{3}{2} \log p_{O_2}$	$\log p_{O_2}$	p_{O_2} bar	p_{O_2} torr
777	12,787	11,3665	0,400	0,3979	0,3390	1,3616	0,9077	8,085	6.145
780	12,787	11,3228	0,395	0,4034	0,3336	1,3944	0,9296	8,504	6.463
790	12,787	11,1795	0,380	0,4202	0,3136	1,5009	1,0006	10,015	7.611
800	12,787	11,0397	0,362	0,4407	0,2961	1,6027	1,0685	11,71	8.900
810	12,787	10,9034	0,345	0,4616	0,2778	1,6998	1,1332	13,59	10.328
820	12,787	10,7705	0,325	0,4875	0,2616	1,7906	1,1937	15,62	11.871
830	12,787	10,6407	0,305	0,5157	0,2450	1,8756	1,2504	17,80	13.528
840	12,787	10,5140	0,280	0,5523	0,2345	1,9547	1,3031	20,095	15.272
850	12,787	10,3903	0,260	0,5850	0,2147	2,0264	1,3509	22,435	17.051
860	12,787	10,2695	0,235	0,6289	0,2021	2,0907	1,3938	24,76	18.818
870	12,787	10,1515	0,205	0,6883	0,1971	2,1443	1,4295	26,89	20.436
880	12,787	10,0361	0,170	0,7696	0,2027	2,1840	1,4560	28,575	21.717
890	12,787	9,9234	0,130	0,8861	0,2207	2,1982	1,4655	29,210	22.200
900	12,787	9,8131	0,080	1,0969	0,2906	2,1676	1,4451	27,870	21.181
910	12,787	9,7053	0,030	1,5229	0,4145	1,9733	1,3155	20,68	15.717

7°) Etude du système $CsIO_3$ solide - liquide mixte - O_2 :

Le système réagit suivant l'équation :



La pression d'équilibre est fournie par la relation :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = \frac{Q_\alpha - v_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha + \frac{v_2 L_2}{\theta_2} \right] - v_2 \log a_2(T)$$

avec :

$$Q_\alpha = - 41514 \text{ calories} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha = 60,26 \text{ u.e.}$$

$$L_2 = 6600 \text{ calories} \quad \frac{L_2}{\theta_2} = 7,35 \text{ u.e.}$$

ce qui donne :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = - \frac{10528,2}{T} + 14,7943 - \log \gamma_2(T) - \log N_2(T)$$

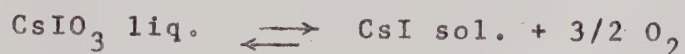
A partir du diagramme de fusion du système $CsIO_3$ - CsI , nous pouvons calculer, comme précédemment, $\log \gamma_2(T)$ et $\log N_2(T)$ pour différentes températures comprises entre la température eutectique du système, et la température de fusion de l'iodate pur.

Les résultats figurent dans le tableau XXI :
TABLEAU XXI

T	14,7943	$\frac{10528,2}{T}$	N ₂	-log N ₂	-log γ ₂	$\frac{3}{2}\log p_{O_2}$	log p _{O₂}	p _{O₂} bar	p _{O₂} torr
781	14,7943	13,4804	0,670	0,1739	0,0671	1,5549	1,0366	10,88	8.269
790	14,7943	13,3269	0,525	0,2798	-0,0310	1,7162	1,1441	13,935	10.591
800	14,7943	13,1603	0,200	0,6990	-0,4300	1,9030	1,2687	18,565	14.109
810	14,7943	12,9978	0,100	1,0223	-0,6565	2,1623	1,4415	27,64	21.006
820	14,7943	12,5466	0,050	1,3010	-0,8175	2,7312	1,8208	66,19	50.304
830	14,7943	12,3954	0,020	1,6990	-0,9197	3,1782	2,1188	131,5	99.940

8°) Etude du système CsI solide - liquide mixte - O₂ :

Le système réagit suivant l'équation :



La pression d'équilibre est fournie par la relation :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = \frac{Q_\alpha + v_1 L_1}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha - \frac{v_1 L_1}{\theta_1} \right] + v_1 \log a_1(T)$$

avec :

$$Q_\alpha = -41514 \text{ calories} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_\alpha = 60,26 \text{ u.e.}$$

$$L_1 = 3100 \text{ calories} \quad \frac{L_1}{\theta_1} = 3,70 \text{ u.e.}$$

ce qui donne :

$$\frac{3}{2} \log p_{O_2} = -\frac{8405,7}{T} + 12,3765 + \log \gamma_1(T) + \log N_1(T)$$

A partir du diagramme de fusion du système CsIO₃ - CsI, nous pouvons calculer log γ₂(T) et log N₂(T), pour différentes températures comprises entre la température eutectique du système, et la température de fusion de l'iodure pur.

Les résultats figurent dans le tableau XXII.

TABLEAU XXII

T	12,3765	$\frac{8405,7}{T}$	N_1	$-\log N_1$	$\log \gamma_1$	$\frac{3}{2} \log p_{O_2}$	$\log p_{O_2}$	p_{O_2} bar	p_{O_2} torr
781	12,3765	10,7627	0,330	0,4815	0,4225	1,5548	1,0365	10,88	8.269
790	12,3765	10,6401	0,315	0,5017	0,4403	1,6750	1,1167	13,085	9.945
800	12,3765	10,5071	0,295	0,5302	0,4567	1,7959	1,1973	15,75	11.970
810	12,3765	10,3774	0,278	0,5560	0,4794	1,9225	1,2817	19,13	14.539
820	12,3765	10,2508	0,255	0,5935	0,4951	2,0273	1,3515	22,465	17.073
830	12,3765	10,1273	0,230	0,6383	0,5089	2,1198	1,4132	25,895	19.680
840	12,3765	10,0068	0,203	0,6915	0,5260	2,2042	1,4695	29,48	22.405
850	12,3765	9,8890	0,175	0,7570	0,5330	2,2685	1,5123	32,53	24.723
860	12,3765	9,7740	0,145	0,8386	0,5618	2,3257	1,5505	35,52	26.995
870	12,3765	9,6617	0,113	0,9469	0,5754	2,3433	1,5622	36,495	27.736
880	12,3765	9,5519	0,073	1,1367	0,5689	2,2568	1,5045	31,95	24.282
890	12,3765	9,4446	0,033	1,4815	0,5625	2,0129	1,3419	21,975	16.701

IV - CONCLUSION :

Les pressions d'équilibre relatives aux différents systèmes monovariants iodates - iodures alcalins, calculées précédemment, sont représentées en fonction de la température par les courbes des figures 16, 17, 18 et 19.

Nous constatons que pour les systèmes du même type, l'allure des courbes p_{O_2} (à l'équilibre) = f (T) est la même.

La pression d'équilibre des systèmes réagissant suivant l'équation :



croît constamment avec la température pour atteindre sa valeur maximale à la température eutectique du système.

La pression d'équilibre des systèmes réagissant suivant l'équation :



croît constamment avec la température, entre la température eutectique du système, pour laquelle elle est égale à celle calculée en considérant les 2 phases condensées solides, et la température de fusion de l'iodate pur pour laquelle elle prend une valeur théoriquement infinie.

La pression d'équilibre de ce système croît plus vite que si les 2 phases condensées étaient solides.

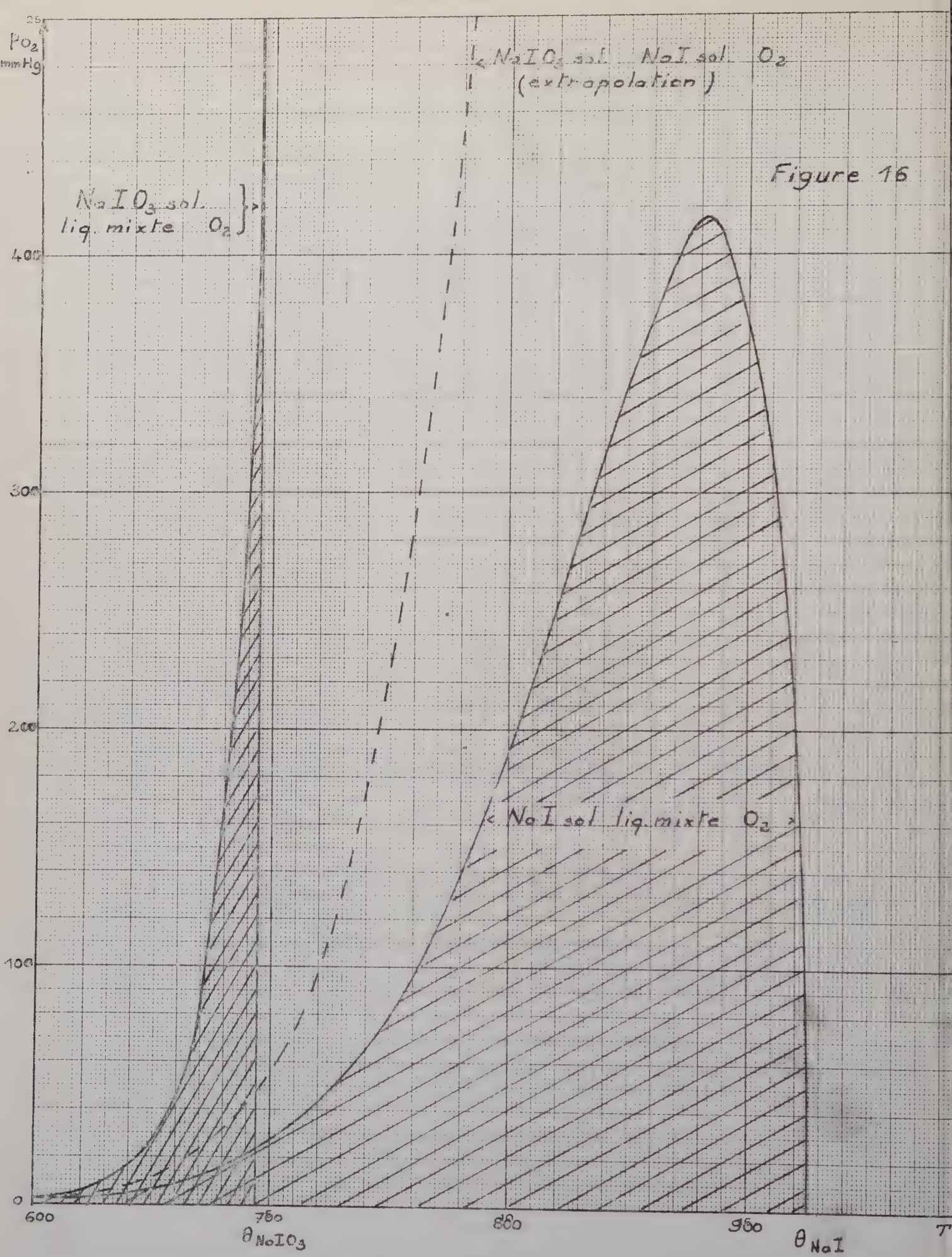
La pression d'équilibre des systèmes réagissant suivant l'équation :



croît d'abord avec la température, mais moins vite que si les deux phases condensées étaient solides, puis passe par un maximum pour décroître et s'annuler à la température de fusion de l'iodure pur.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - J. BOUSQUET, Thèse Nancy (1958)
- 2 - HILDEBRAND, J. of Chem. Soc. 51 p 66 (1929)
- 3 - DODE, Cahiers de Physique 23 p 1 (1944)
- 4 - C. BARTHEL, (Travaux non publiés)
- 5 - J. BOUSQUET et M. DODE, C.R. Acad. Sci. 230 p 87 (1950)



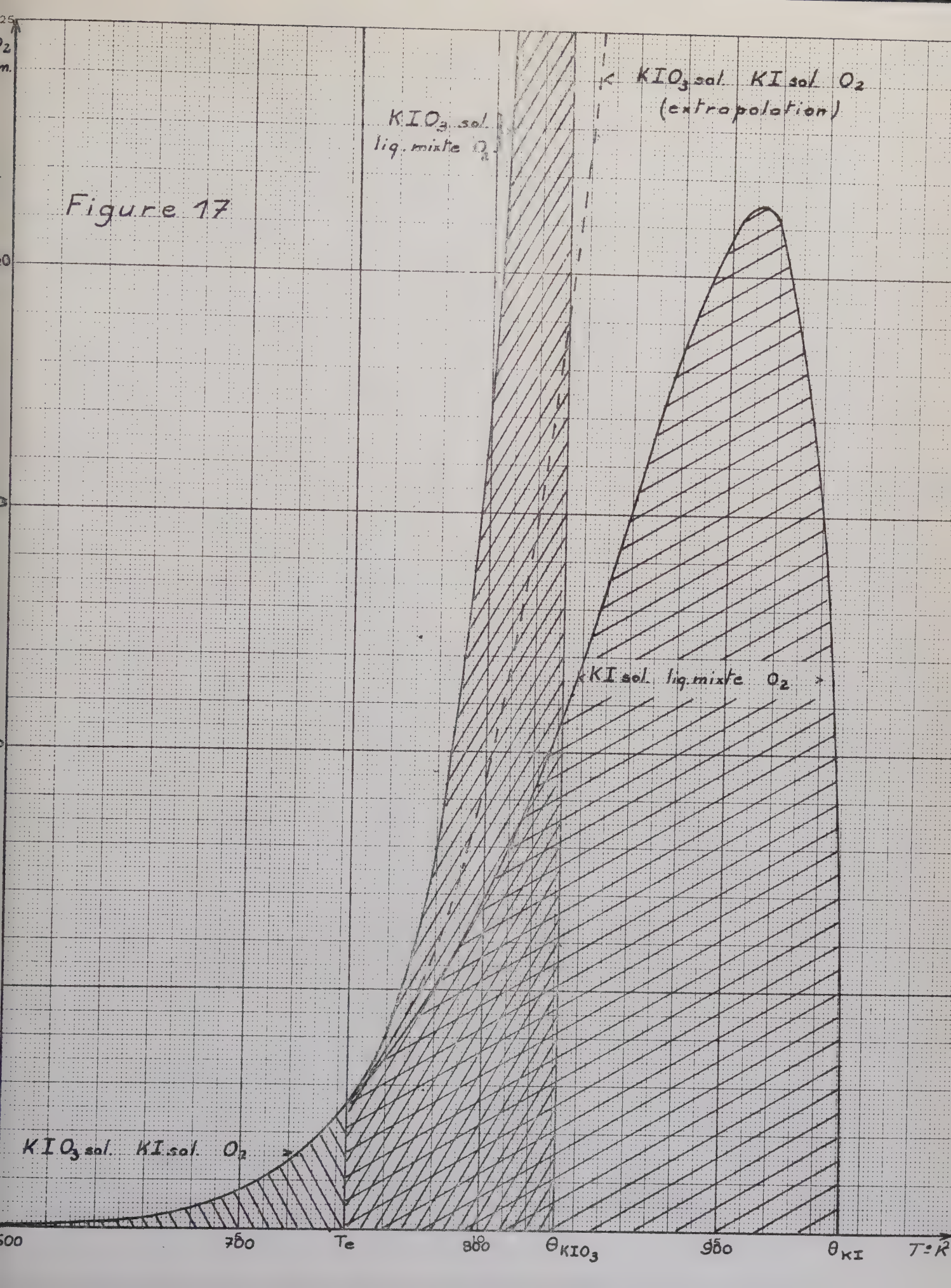


Figure 17

KIO_3 sol.
liq. mixte O_2

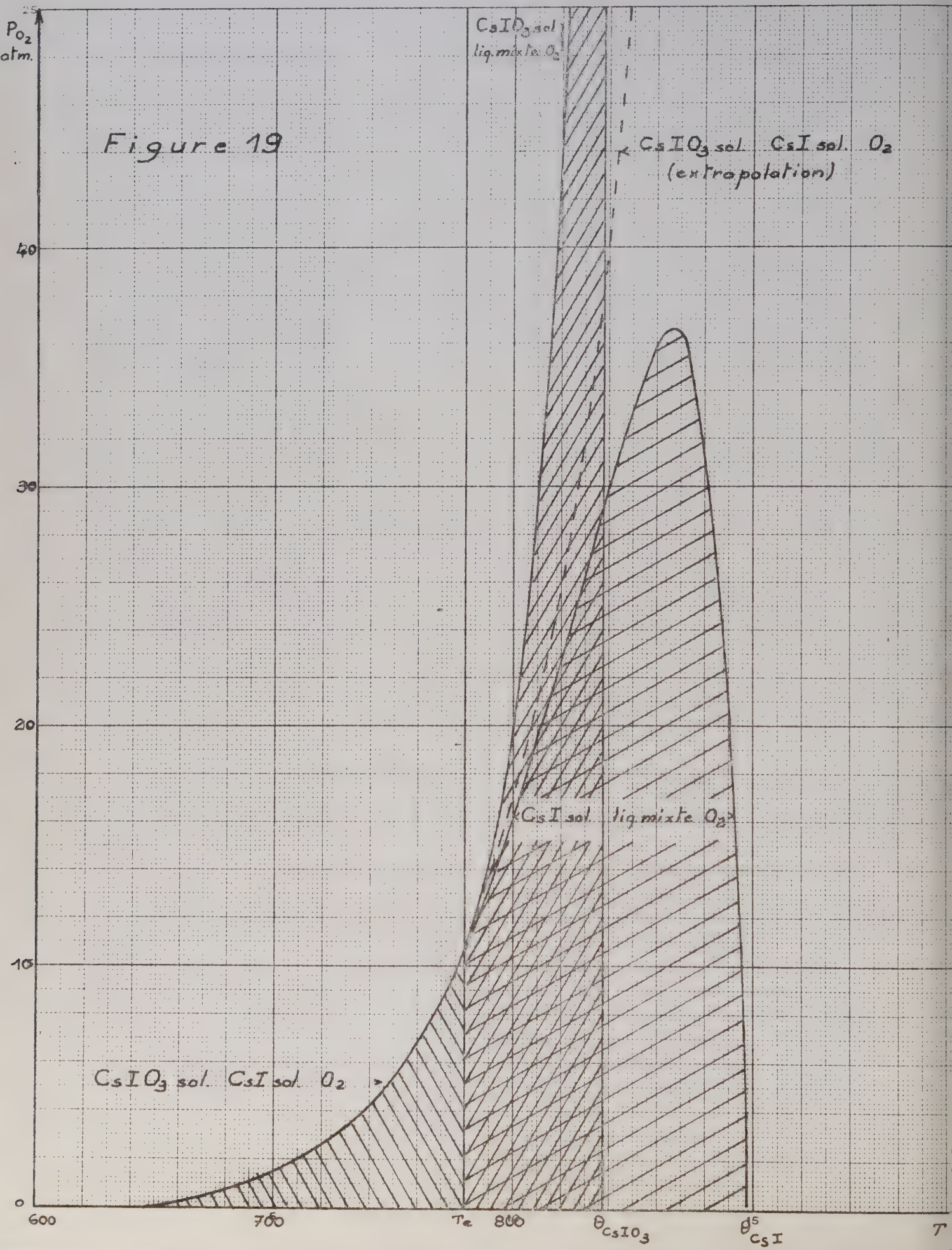
KIO_3 sol. KI sol. O_2
(extrapolation)

KI sol. liq. mixte O_2

KIO_3 sol. KI sol. O_2

600 750 T_e 800 θ_{KIO_3} 950 θ_{KI} $T=K$

Figure 18



ETUDE EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES DE DISSOCIATION
MONOVARIENTS DES SYSTEMES IODATE - IODURE ALCALINS

Des résultats du chapitre précédent, nous déduisons que, seuls les systèmes dont les deux phases condensées sont solides, ainsi que les systèmes NaIO_3 solide - liquide mixte - O_2 , et NaI solide - liquide mixte - O_2 , peuvent être étudiés expérimentalement.

Les autres systèmes comportant une phase liquide, une phase solide, et une phase gazeuse ont à l'équilibre des pressions d'oxygène trop importantes pour que celles-ci puissent être mesurées avec suffisamment de précision, à condition encore de disposer d'un appareillage résistant à l'oxygène comprimé à température élevée.

Les pressions d'équilibre du système NaIO_3 solide, NaI solide, O_2 sont trop faibles pour pouvoir être mesurées avec précision.

ETUDE EXPERIMENTALE DES SYSTEMES MIO_3 , MI , O_2

Nous avons utilisé une méthode statique et une méthode dynamique, pour déterminer les pressions d'équilibre de décomposition des iodates alcalins.

I - METHODE STATIQUE :

1°) Principe de la méthode :

Pour tout système monovariant du type :



où G représente un gaz, la pression d'équilibre est uniquement fonction de la température.

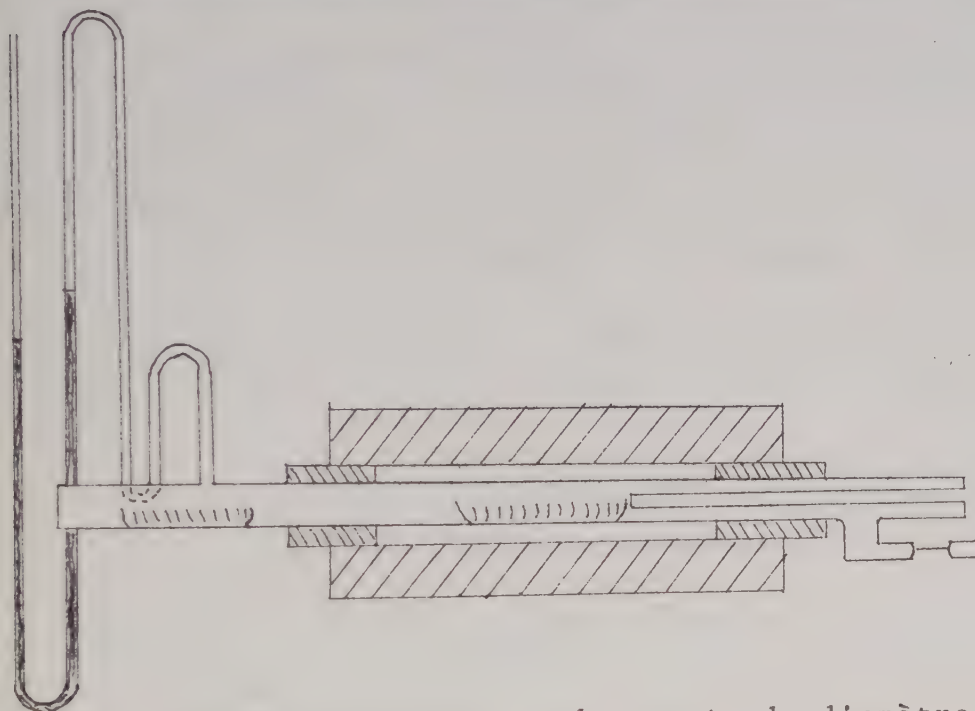
Un mélange B_1, B_2 placé dans une enceinte fermée sous une pression p_1 de gaz G , et maintenu à température constante T , réagira suivant l'équation :



jusqu'à ce que la pression, au dessus du mélange, soit égale à la pression d'équilibre p du système à la température T .

Il suffit de suivre l'évolution de la pression en fonction du temps pour déterminer la fin de réaction et, par suite, la pression d'équilibre du système à la température T .

2°) Dispositif expérimental - Mode opératoire



Un tube de pyrex ou de quartz de diamètre intérieur 12 mm, relié à un manomètre à mercure et muni d'un capillaire, est placé dans un four du type CHEVENARD.

L'iodate séché est placé dans une nacelle de platine, que nous introduisons dans le four, de manière qu'elle soit située dans la partie où la température est homogène. Une nacelle de porcelaine contenant de l'anhydride phosphorique est placée dans le même tube, nettement à l'extérieur du four.

L'ensemble de l'appareillage est scellé après qu'on y ait introduit de l'oxygène sous une pression inférieure à la pression d'équilibre à la température T .

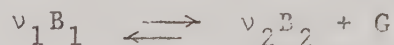
Le four est alors mis en marche et maintenu à température constante T . Les dénivellations du manomètre à mercure, ainsi que la pression atmosphérique, sont relevées quotidiennement.

II - METHODE DYNAMIQUE :

La méthode précédente est souvent très longue ; en outre, elle ne peut être utilisée lorsqu'à celle étudiée, se superpose une autre réaction, totalement différente, négligeable au début de la décomposition thermique et prépondérante au bout d'un certain temps. C'est ainsi que, par exemple, l'iodate de sodium se décompose avec formation initiale d'iodure de sodium et d'oxygène ; mais au bout de quelques jours, il apparaît de l'iode et de l'oxyde de sodium (1) ce qui interdit l'emploi de la méthode précédente.

1°) Principe de la méthode :

Un mélange B_1, B_2 est placé dans une enceinte, où règne une certaine pression de gaz G ; le chauffage est réglé de façon que la température varie linéairement avec le temps ; lorsque la température atteinte est légèrement supérieure à celle correspondant à la pression d'équilibre, le corps B_1 commence à se décomposer suivant l'équation :



ce qui se traduit par un changement de pente sur la courbe $p = f(t)$.

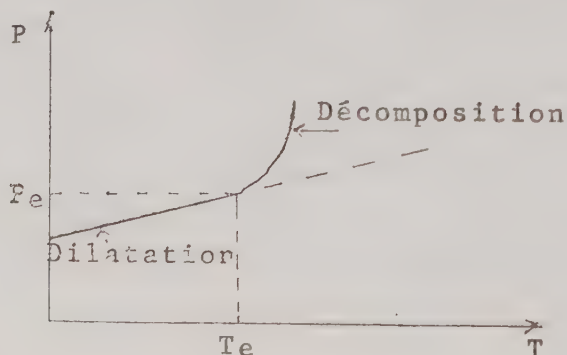


Figure 21

Cette méthode implique, comme première condition, un chauffage très lent pour réduire au minimum les effets de l'inertie chimique du système. Il faut, en outre, que le volume occupé par le gaz G dans l'enceinte, soit le plus petit possible, pour qu'une très faible décomposition du corps B_1 entraîne une variation de pression appréciable.

2°) Dispositif expérimental (figure 22) :

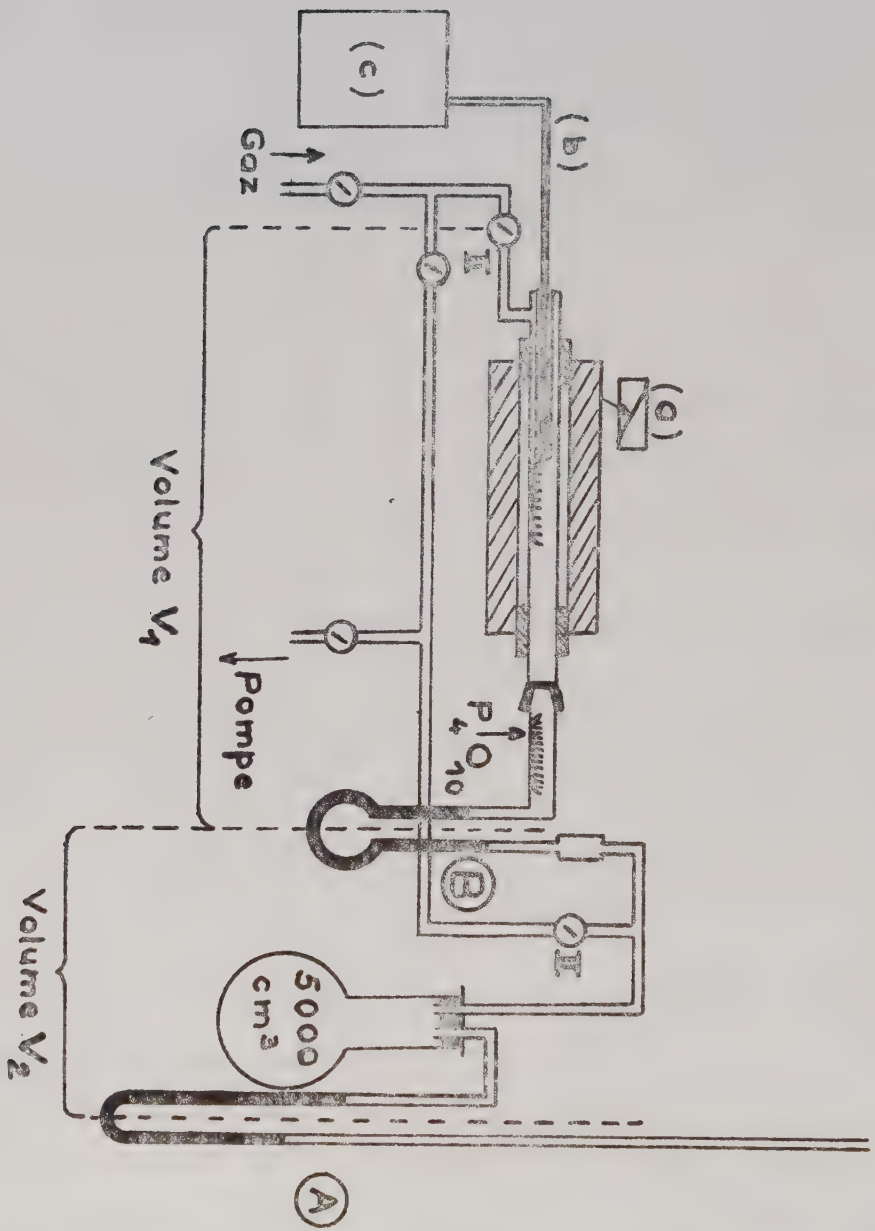
- le four (1) est muni d'un programmeur de chauffe permettant une montée de température linéaire et très lente ($0,5^{\circ}\text{C}$ par minute).
- les deux manomètres (A) et (B) sont remplis de mercure bien dégazé.
- le volume V_1 est, ainsi que nous venons de le voir, réduit le plus possible.
- le volume V_2 par contre, est assez grand pour que soit négligeable l'influence des variations de pression, dans le tube à réaction et dans l'atmosphère, transmises par les manomètres (A) et (B). On peut ainsi considérer la pression dans le volume V_2 comme constante.
- la température est mesurée par un thermocouple relié à un millivoltmètre enregistreur muni d'une soudure froide.
- les deux robinets (II) sont du type "robinets à pointeaux" permettant l'introduction de très faibles quantités de gaz.
- la lecture de la pression est faite tous les 2° à l'aide d'un cathétomètre au 1/100 mm.

3°) Mode opératoire :

Le mélange de départ est préparé par fusion d'une quantité convenable d'iodate et d'iodure, suivie d'une cristallisation. Après broyage poussé, le mélange est dosé, placé dans une étuve à 125°C durant plusieurs jours, enfin dans un dessiccateur sous vide phosphorique. Il est ensuite introduit dans une nacelle de platine entourée d'une feuille en platine pour éviter l'attaque éventuelle du tube à réaction en quartz, ce qui rendrait les dosages finaux incertains.

Dans le tube à réaction, à l'extérieur du four, est placée une nacelle contenant de l'anhydride phosphorique. Le vide est ensuite fait dans l'appareil et maintenu durant plusieurs heures, pour éliminer toute trace d'humidité dans le mélange. Une quantité convenable d'oxygène sec est alors introduite.

Figure 22



Il suffit alors, connaissant la pression atmosphérique, de faire une lecture sur le manomètre (A) pour connaître la pression dans le volume 2. La différence de pression entre les volumes 1 et 2, est donnée par une lecture sur le manomètre (B). Le commencement de décomposition est mis en évidence par le changement de pente de la courbe représentant cette différence de pression en fonction de la température (figure 21).

Remarque :

Il est toujours possible de faire varier la pression dans le volume 2, de façon à ce que le volume 1 soit le plus faible possible au voisinage de la température d'équilibre.

- APPLICATIONS :

A - Etude du système KIO_3 solide - KI solide - O_2 (figure 24) :

Ce système a été étudié par J. BOUSQUET (2) par la méthode statique. Le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre varie entre 50 et 600 jours suivant la température.

Les résultats figurent dans le tableau I :

TABLEAU I

T° K	655	683	697	710	720	736
p torr	180	351	1.014	1.658	2.657	3.360

B - Etude du système $RbIO_3$ solide - RbI solide - O_2 (figure 25) :

Pour étudier ce système, nous avons utilisé la méthode statique et la méthode dynamique. Les résultats de la méthode statique ^① concordent bien avec ceux de la méthode dynamique ^②.

Le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre par la méthode statique varie entre 25 et 200 jours suivant la température considérée.

Les résultats figurent dans le tableau II.

TABLEAU II

T° K	597 ⁰	623 ⁰	643 ⁰	673 ⁰	677 ⁰	698 ⁰	713 ⁰	730 ⁰	746 ⁰
p torr	29	52	85	185	200	550	800	1.480	2.200

C - Etude du système CsIO₃ solide - CsI solide - O₂ (figure 26) :

Nous avons opéré comme pour le système précédent. Les résultats de la méthode statique ⁰ concordent bien avec ceux de la méthode dynamique ⁰.

Le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre par la méthode statique varie entre 45 et 320 jours suivant la température.

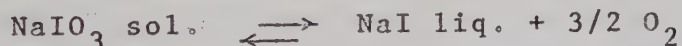
Les résultats figurent dans le tableau III.

TABLEAU III

T° K	533 ⁰	583 ⁰	611 ⁰	624 ⁰	663 ⁰	687 ⁰	703 ⁰	727 ⁰	741 ⁰
p torr	5	22	50	80	160	270	750	1.642	2.481

D - Etude du système NaIO₃ solide - liquide mixte - O₂ (figure 27) :

Si le système réagit bien suivant l'équation :



L'oxydation de NaI par l'oxygène, aux températures supérieures à 600°K avec formation d'iode et d'oxyde de sodium (1), est trop importante pour qu'on puisse utiliser la méthode statique. Nous avons donc été amenés à n'utiliser que la méthode dynamique.

Nous sommes partis de mélanges contenant de 0 à 10 % de NaI. Et, en fin de réaction, l'alcalinité du résidu n'était pas dosable, et il n'y avait pas trace d'iode dans le piège à neige carbonique. De plus, les seuils de décomposition de NaIO₃ étaient très marqués, et parfaitement reproductibles d'un essai à un autre.

Les résultats figurent dans le tableau IV :

TABLEAU IV

T° K	593	633	649	655	658	663	665	667	669	671
p torr	0,8	1,9	3,9	5,2	6	8,4	10	11,2	14,1	16,3

675	677	681	685	689
23,8	27,9	34,2	45,4	60

Il ne nous a pas été possible de déterminer des points de la courbe au-delà de 689°K, température très voisine de la température de fusion de l'iodate de sodium.

E - Etude du système NaI solide - liquide mixte - O₂ (figure 28) :

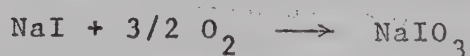
Nous avons procédé comme pour la détermination des seuils de décomposition de NaIO₃ dans la zone NaIO₃ cristallisé - liquide mixte - O₂.

Cette méthode ne nous a donné de résultats reproductibles que pour des pressions comprises entre 1 torr et 900 torrs, et des températures comprises entre 350°C et 500°C.

Mais pour des pressions et des températures plus élevées, nous avons constaté au cours de la montée de température une très forte absorption d'oxygène et simultanément, un faible dégagement d'iode. Cette absorption d'oxygène était suivie de seuils de décomposition de NaIO₃ différents pour deux essais exécutés sous la même pression d'oxygène.

Nous avons noté après dosage du résidu des essais effectués dans ces conditions, une certaine alcalinité et une très forte augmentation de la quantité d'iodate.

L'affinité de la réaction :



est positive dans les conditions de l'expérience ;

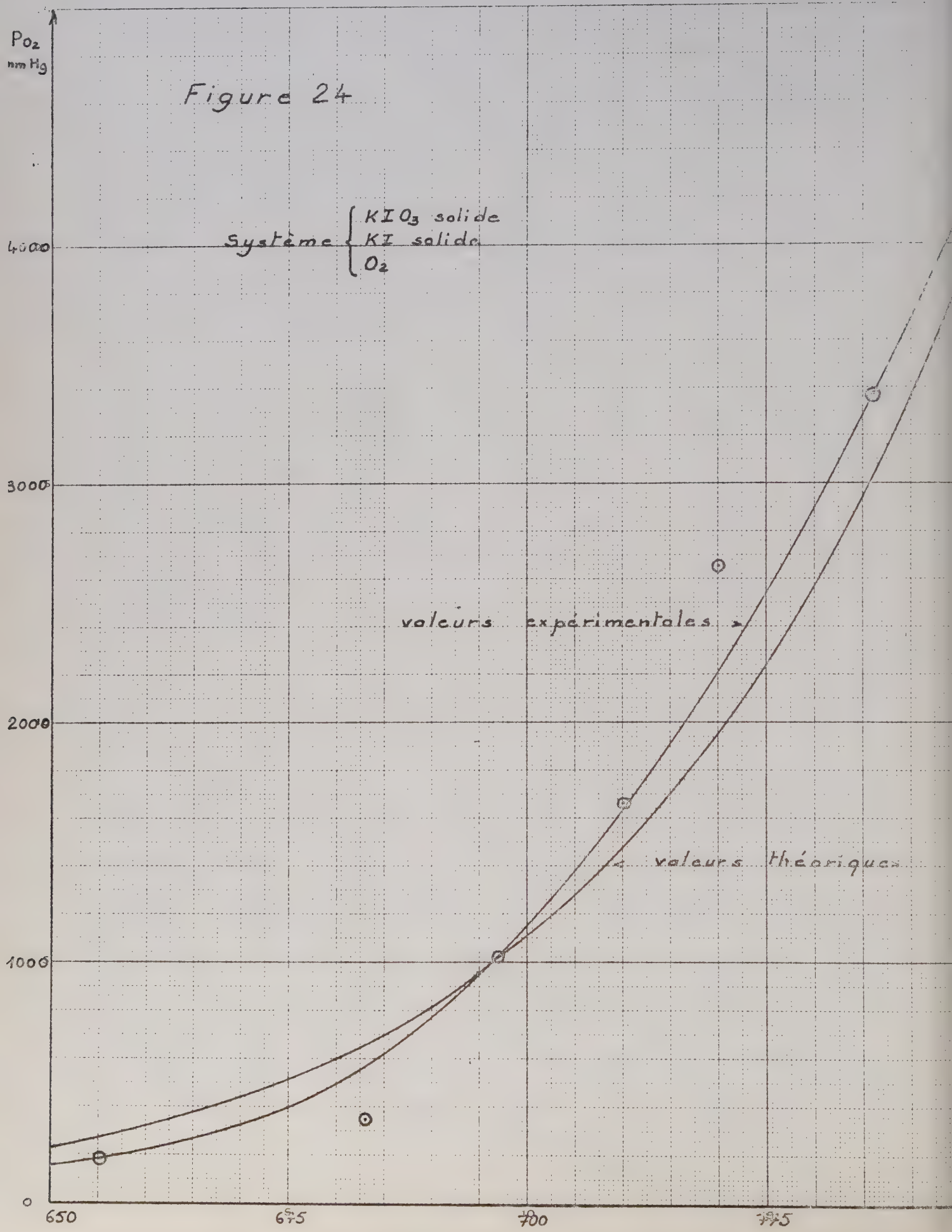
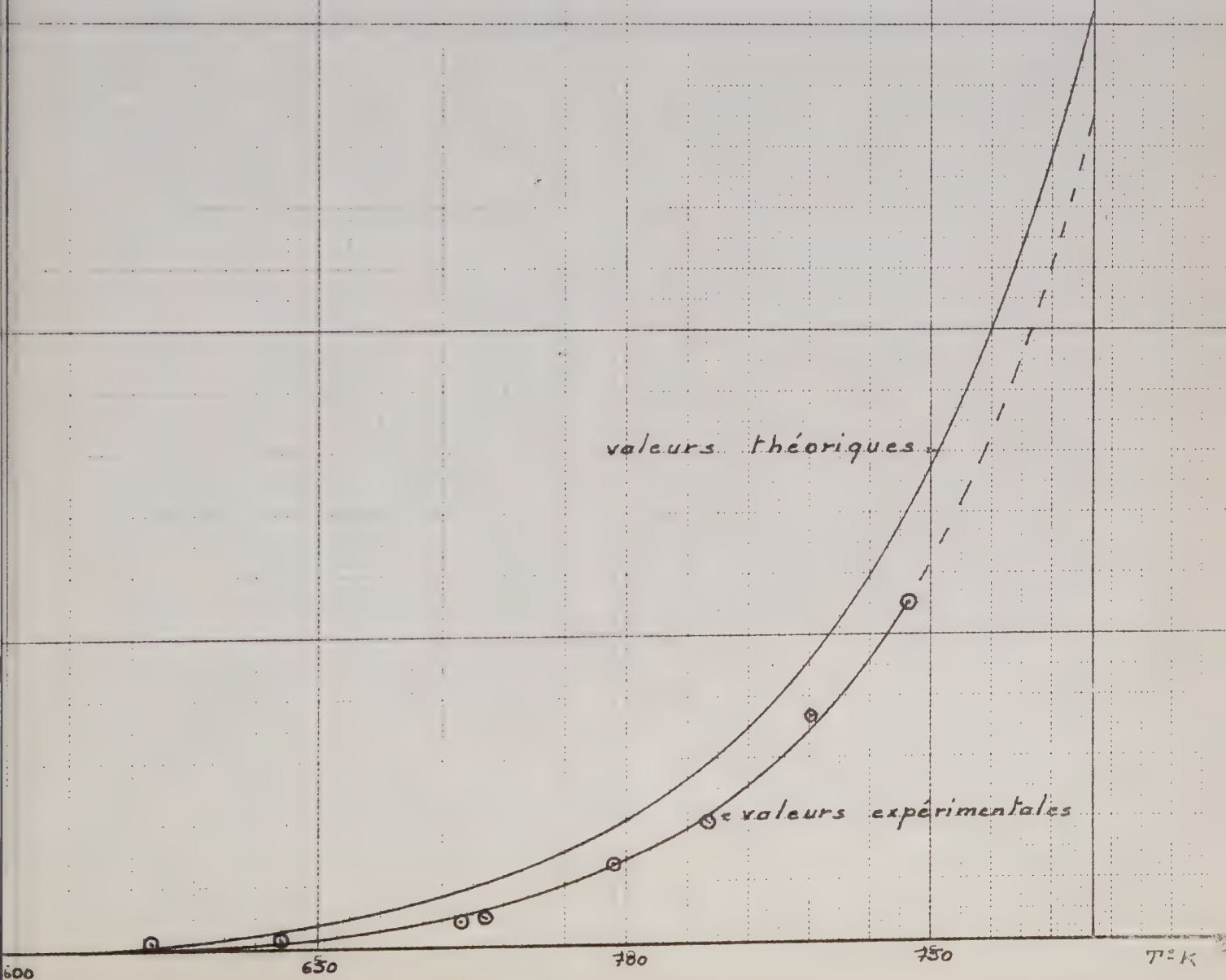


Figure 25

Système { RbIO_3 solide
 RbI solide
 O_2



P_{O_2}
mm Hg

Figure 26

Système { $CsIO_3$ solide
 CsI solide
 O_2

8000

6000

4000

2000

0

600

650

700

750

T

valeurs théoriques

valeurs expérimentales

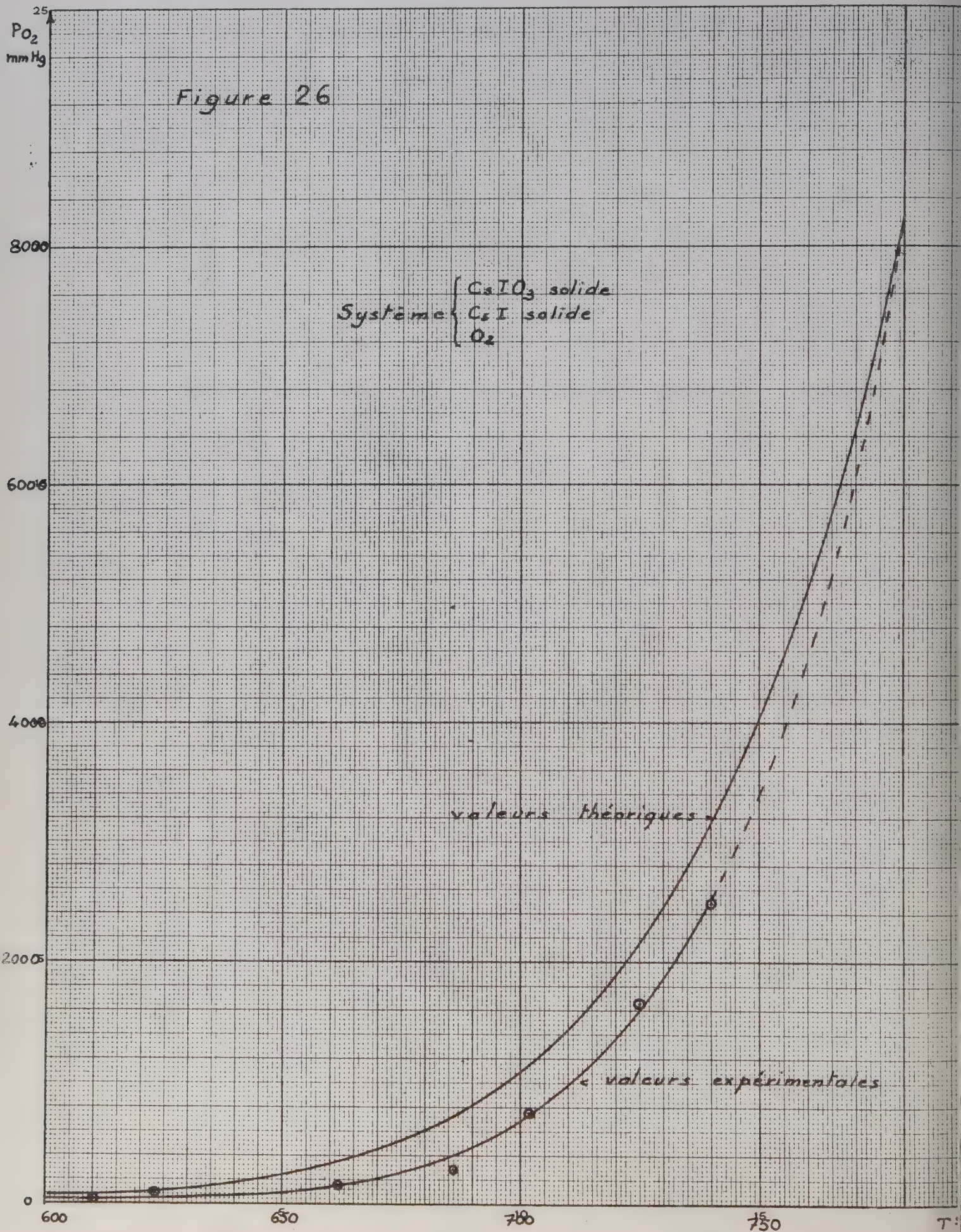
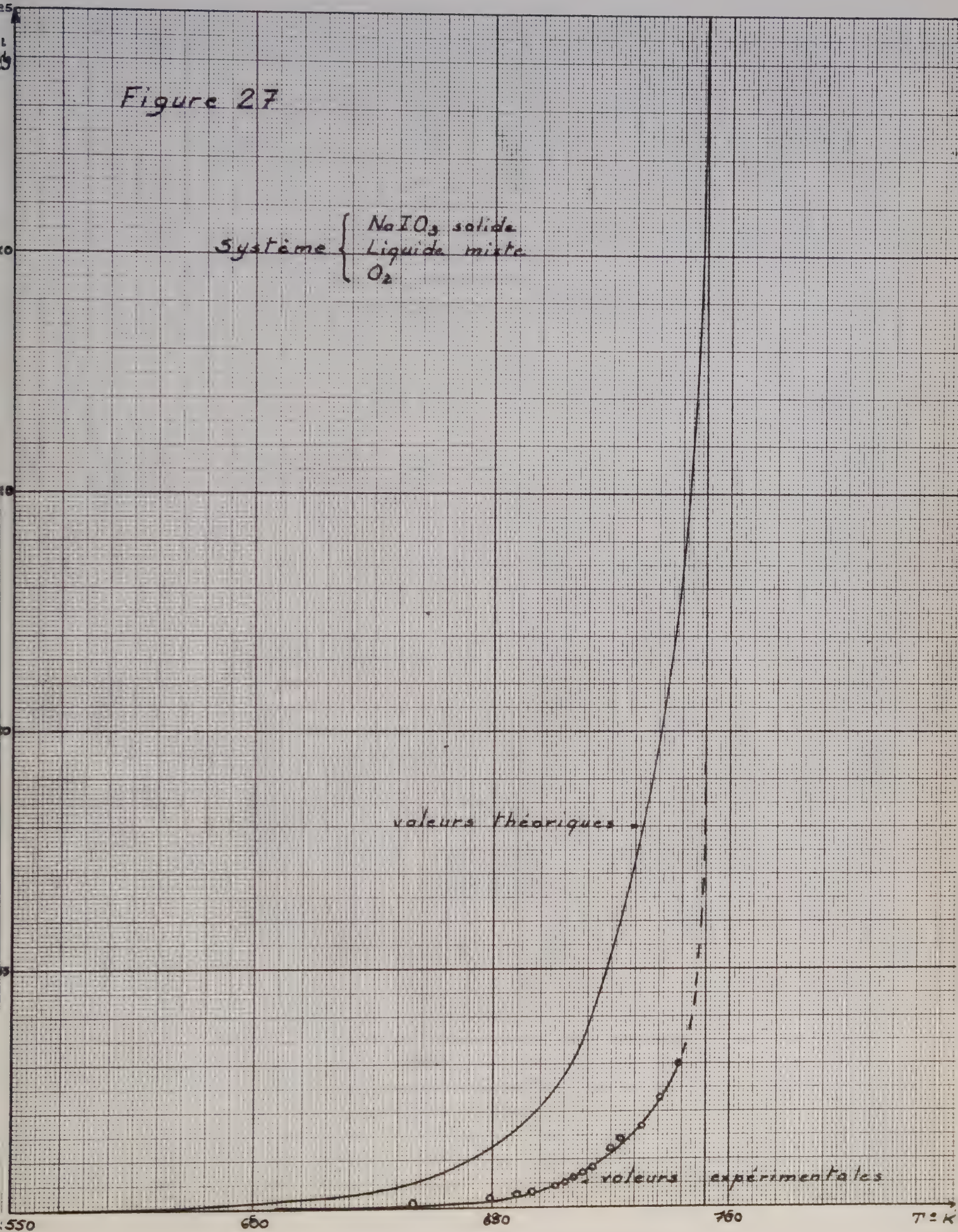


Figure 27

Système { NaIO_3 solide
Liquide mixte
 O_2



la vitesse de la réaction est suffisante pour atteindre des concentrations respectives en NaIO_3 et NaI correspondant à la zone liquide avant que l'iodate ne commence à se décomposer. Le système est alors bivariant. Par conséquent, nous avons dû modifier un peu la méthode précédemment décrite pour la détermination des seuils de décomposition au-delà de 500°C .

Pour cela, nous chauffons rapidement jusqu'à 640°C un mélange contenant 90 % NaI et 10 % NaIO_3 , sous une pression d'oxygène voisine de 500 torrs. Nous observons au cours du traitement une décomposition de NaIO_3 à partir de 480°C , mais en chauffant suffisamment vite, la décomposition totale de NaIO_3 peut être évitée. Nous fixons alors la température à 640°C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de décomposition. Cette fin de décomposition caractérise le passage du mélange de la zone liquide à la zone NaI cristallisé - liquide mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$) - O_2 . On a alors à 640°C un mélange contenant environ 5 % NaIO_3 et 95 % NaI (diagramme de fusion).

Nous fixons ensuite la pression d'oxygène désirée dans le tube, et nous refroidissons le mélange à la vitesse linéaire de $2,5^\circ$ par minute.

- Si nous traçons la courbe $p(\text{O}_2) = f(t)$, nous obtenons la figure 23.

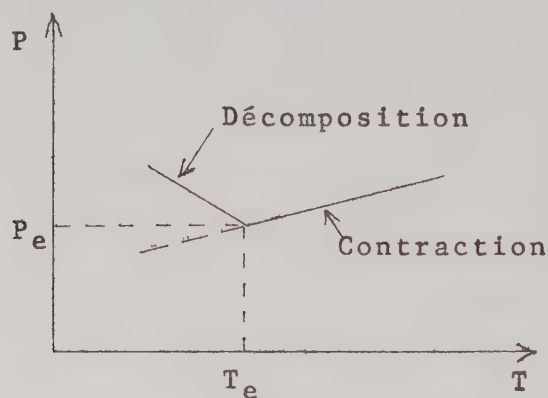


Figure 23

Remarques :

- 1°) Nous avons observé aussi une absorption d'oxygène pour des pressions d'oxygène supérieure à 900 torrs pour des températures supérieures à 600°C , mais cette absorption n'a pas gêné l'obtention des seuils de décomposition.

2°) Pour s'assurer de la validité d'un essai, il est nécessaire de le reprendre jusqu'à l'approche du seuil de décomposition, de sortir rapidement la nacelle (trempe) et de doser son contenu, ceci pour vérifier que dans ces conditions, l'on opère dans la zone NaI cristallisé - liquide mixte (NaIO_3 - NaI) - O_2 .

Les résultats figurent dans le tableau V :

TABLEAU V

T° K	623	671	682	693	698	705	708	712	713	719	722
p torr	0,8	1,7	3,2	6,3	9,9	22	36,6	56	60,8	99	123

728	740	742	753	759	766	770	771	779	786
168,8	273,4	293	448	590	773	827	850	936	990

794	806	837	853	860	864	868	876
1.020	1.053	1.022,4	927	792,6	736	620	494,5

878	886	900
422,8	331,2	190,8

Il ne nous a pas été possible de mesurer les pressions d'équilibre au-delà de 627°C.

Cette méthode oblige à chauffer à une température supérieure au seuil de décomposition obtenu par un refroidissement linéaire. Or, pour rester dans la zone NaI cristallisé - liquide mixte (NaIO_3 -NaI) - O_2 , on ne peut dépasser la température de fusion de l'iodure pur, soit 653°C. Pratiquement, nous n'avons pu dépasser 640°C pour garder une concentration en NaIO_3 de l'ordre de 2 ou 3 % nécessaire à l'observation du changement de pente de la courbe $p \text{ O}_2 = f(T)$ au cours du refroidissement.

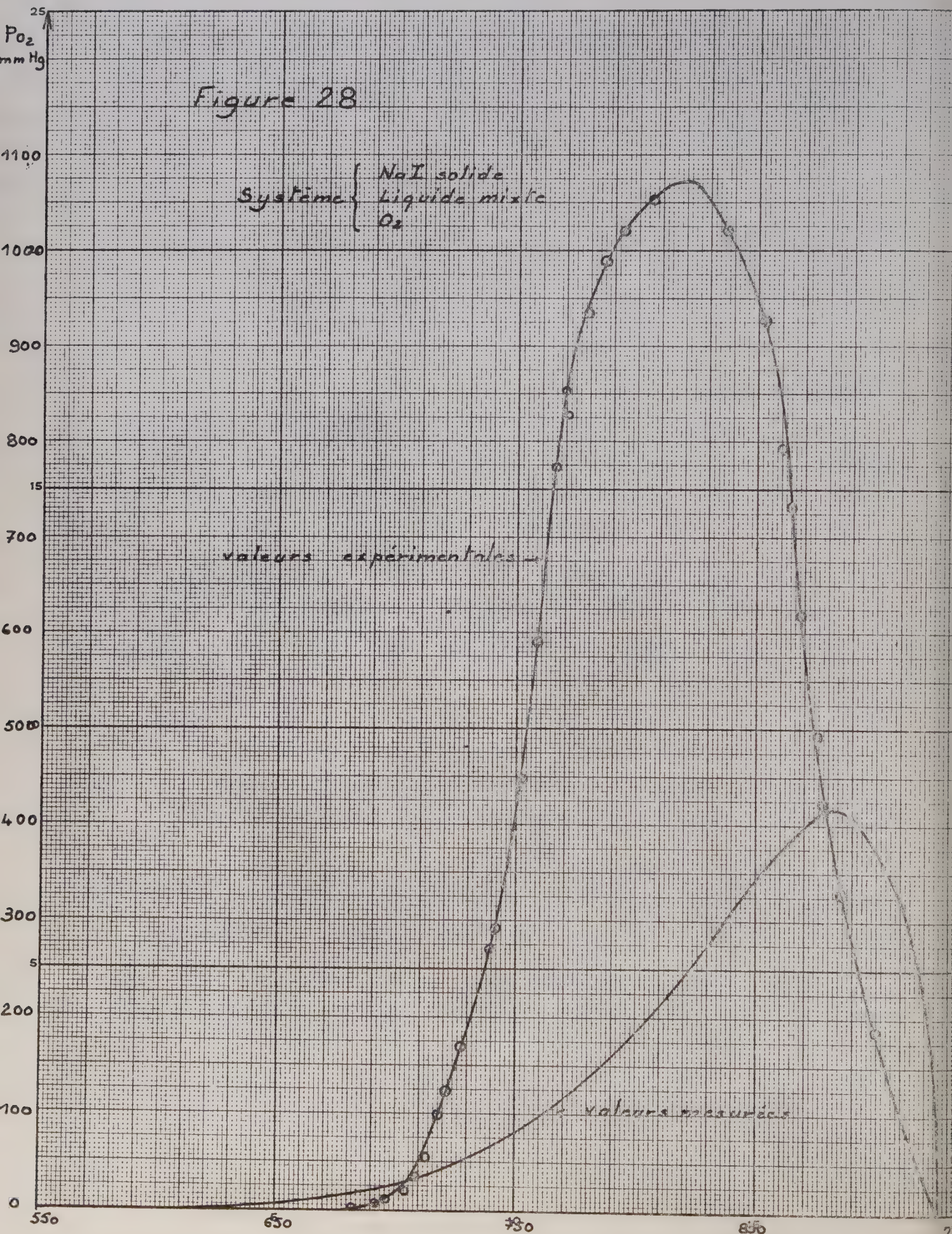
P_{O_2}
mm Hg

Figure 28

Systeme { NaI solide
Liquide mixte
 O_2

valeurs expérimentales

valeurs mesurées



De plus, la méthode utilisée implique un refroidissement rigoureusement linéaire, ce qui n'est pas réalisé au début du refroidissement, c'est à dire de 640 à 630°C par suite de l'inertie thermique du four.

Nous avons pourtant procédé, par tâtonnements, pour vérifier qu'au-delà de 627°C, la courbe continue à décroître pour tendre jusqu'à une pression nulle pour le point de fusion de NaI ($t = 653^{\circ}\text{C}$).

- CONCLUSION :

Nous constatons que pour tous les systèmes étudiés expérimentalement, l'allure des courbes représentant la variation de la pression d'équilibre en fonction de la température correspond bien à l'allure des courbes théoriques déterminées au chapitre précédent.

Pour tous les systèmes dont les phases condensées ne sont constituées que de solides, la pression d'équilibre croît constamment avec la température, pour atteindre une valeur limite supérieure : la pression à la température eutectique du système correspondant.

Pour le système NaIO_3 cristallisé - liquide mixte - O_2 , la pression d'équilibre croît constamment avec la température et tend à être infinie vers 422°C, température de fusion de NaIO_3 pur.

Pour le système NaI cristallisé - liquide mixte - O_2 , la pression croît d'abord en fonction de la température, puis décroît pour devenir nulle à 653°C, température de fusion de NaI.

Si les résultats théoriques correspondent bien qualitativement aux résultats mesurés, il apparaît que la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées n'est pas très bonne.

Pour calculer les pressions d'équilibre des systèmes dont les phases condensées sont des solides non miscibles, nous n'avons pourtant fait aucune hypothèse simplificative.

Cependant, il existe une incertitude moyenne voisine d'une kcal/mole sur la chaleur de réaction et d'une à 2 unités d'entropie sur la variation d'entropie lors de la même réaction, en raison des erreurs expérimentales sur les constantes thermodynamiques des divers constituants des systèmes étudiés.

Ceci entraîne sur le logarithme de la pression d'équilibre, une erreur pouvant atteindre 0,5.

Pour les systèmes où l'une des phases condensées est un liquide mixte, la concordance numérique entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées est moins bonne.

A l'incertitude sur la chaleur de réaction et sur la variation d'entropie lors de la réaction, nous devons ajouter les deux causes suivantes :

- l'hypothèse de la régularité du système au sens de HILDEBRAND (3) ;
- le fait de négliger l'influence des chaleurs spécifiques.

Ceci peut entraîner, dans certains cas défavorables, une erreur sur le logarithme de la pression égale à une unité.

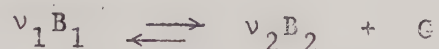
Néanmoins, les mesures permettent de confirmer l'évolution des pressions d'équilibre en fonction de la température, telle que nous l'avions théoriquement prévue. Et ceci pour tout système monovariant comportant deux phases condensées solides ou liquides et une phase gazeuse.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - J.C. REMY, Thèse Lyon (1963)
- 2 - J. BOUSQUET, Thèse Nancy (1958)
- 3 - HILDEBRAND, J. of Chem. Soc. 51 p 66 (1929)

C O N C L U S I O N

Dans ce travail, nous avons étudié les réactions de dissociation du type :



dans le cas où les systèmes sont monovariants.

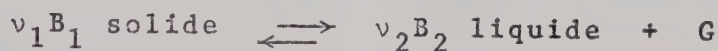
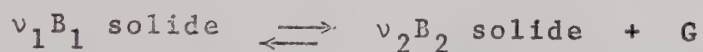
Nous avons pris comme exemples, les systèmes rendant compte de la décomposition thermique des iodates alcalins en iodure et oxygène.

En établissant les diagrammes de fusion des systèmes iodate-iodure, nous avons déterminé les conditions de température et de concentration pour lesquelles ces systèmes sont monovariants.

Ce qui nous a conduits à étudier trois types de systèmes :

- iodate solide, iodure solide, oxygène
- iodate solide, liquide mixte, oxygène
- iodure solide, liquide mixte, oxygène.

L'étude théorique des équilibres :



nous a permis de prévoir les lois de variation de la pression d'équilibre en fonction de la température pour chacun de ces trois systèmes :

- 1°) Pour le système B_1 solide, B_2 solide, gaz, la pression d'équilibre croît constamment avec la température.

2°) Pour le système B_1 solide, liquide mixte $B_1 B_2$, gaz, la pression croît encore constamment en fonction de la température, mais plus rapidement que dans le cas précédent.

3°) Pour le système B_2 solide, liquide mixte $B_1 B_2$, gaz, la pression d'équilibre en fonction de la température :

a) ou bien décroît constamment jusqu'à une valeur nulle à la température de fusion de B_2

b) ou bien croît, passe par un maximum, puis décroît jusqu'à une valeur nulle, à la température de fusion du corps B_2 .

Nous avons calculé les pressions d'équilibre d'oxygène lors de la décomposition thermique des iodates alcalins. Ces calculs nous ont amenés à déterminer, au préalable, la plupart des constantes thermodynamiques relatives aux constituants des divers systèmes, valeurs obtenues, soit par mesure directe, soit par le calcul.

Nous avons enfin vérifié expérimentalement que les différents systèmes évoluent bien en accord avec les résultats de la partie théorique.

TABLE DES MATIERES

	<u>pages</u>
INTRODUCTION :	1
CHAPITRE I :	
Préparation et dosage des iodates	3
Préparation et dosage des iodures	3
Dosage d'un mélange iodate - iodure	4
CHAPITRE II :	
Diagrammes de fusion	5
Diagramme de fusion de NaIO_3 - NaI	8
Diagramme de fusion de RbIO_3 - RbI	9
Diagramme de fusion de CsIO_3 - CsI	10
Validité des résultats - Discussion	13
Bibliographie	20
CHAPITRE III :	
Constantes thermodynamiques	21
Détermination des enthalpies de formation standard de NaIO_3 , RbIO_3 , CsIO_3	22
Détermination des C_p de NaIO_3 , RbIO_3 et CsIO_3	25
Détermination des chaleurs de fusion de NaI , KI , RbI et CsI	32
Calcul des chaleurs de fusion de NaIO_3 , KIO_3 , RbIO_3 et CsIO_3	34
Calcul des entropies standard de RbIO_3 et CsIO_3	39
Bibliographie	42
Récapitulation des données thermodynamiques	44
CHAPITRE IV :	
Etude théorique des équilibres de dissociation monovariants	
- Introduction	45
- Pressions d'équilibre à $T < T_e$	45
Applications aux systèmes : NaIO_3 - NaI - O_2	46
KIO_3 - KI - O_2	48
RbIO_3 - RbI - O_2	48
CsIO_3 - CsI - O_2	49

Pressions d'équilibre à $T > T_e$	50
Variations des pressions d'équilibre en fonction de T	54
Applications aux systèmes :	
NaIO_3 solide - liquide mixte - O_2	60
NaI solide - liquide mixte - O_2	65
KIO_3 solide - liquide mixte - O_2	72
KI solide - liquide mixte - O_2	73
RbIO_3 solide - liquide mixte - O_2	74
RbI solide - liquide mixte - O_2	75
CsIO_3 solide - liquide mixte - O_2	76
CsI solide - liquide mixte - O_2	77
Conclusion	78
Bibliographie	79

CHAPITRE V :

Etude expérimentale des équilibres de dissociation monovariants	
Méthode statique	85
Méthode dynamique	87
système KIO_3 solide - KI solide - O_2	90
système RbIO_3 solide - RbI solide - O_2	90
système CsIO_3 solide - CsI solide - O_2	91
système NaIO_3 solide - liquide mixte - O_2	91
système NaI solide - liquide mixte - O_2	92
Conclusion	100
Bibliographie	102

CONCLUSION :	103
--------------	-----

Dans notre exposé, nous avons employé les notations utilisées par Monsieur DODE, dans son ouvrage de Thermodynamique Chimique.

Q°	: Chaleur de réaction standard à 298°K
S_i°	: Entropie standard du corps <u>i</u> à 298°K
ν_i	: Coefficient stoechiométrique du corps <u>i</u>
C_{pi}	: Capacité calorifique molaire du constituant <u>i</u> à pression constante
$(\frac{\partial S}{\partial \xi})_{T,p}(\alpha)$	: Variation d'entropie lors de la réaction (α) considérée à température et pression constantes
K	: Constante d'équilibre
A	: La lettre A est réservée à l'affinité, A' désignant l'affinité propre de la réaction
B	: La lettre B est réservée à la dénomination des corps figurant dans une réaction
N_i	: Représente la fraction molaire du constituant <u>i</u> dans le système étudié
γ_i	: Représente le coefficient d'activité du constituant <u>i</u>
a_i	: Représente l'activité du constituant <u>i</u>
θ_i	: Représente la température absolue de fusion du constituant <u>i</u> pur
L_i	: Représente la chaleur de fusion du constituant <u>i</u> pur
S_{fi}	: Entropie de fusion du constituant <u>i</u> liquide pur
h_i°	: Enthalpie standard du corps <u>i</u> liquide pur
h_i	: Enthalpie du constituant <u>i</u> dans le mélange
H_i°	: Enthalpie standard du corps solide pur

D E U X I E M E T H E S E

Propositions données par la Faculté

UTILISATION DE LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE

A L'ANALYSE DE MELANGES GAZEUX

Vu

Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE

M. DODE

CH. EYRAUD

S.J. TEICHNER

J. BOUSQUET

Vu et approuvé

Le Doyen de la

Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 20 Janvier 1967

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

